ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JANVIER 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à Cambridge, Massachusetts, le 9 avril 1961, à l'occasion du centième anniversaire de la fondation du **Massachusetts Institute of technology**;

— de la réunion du Troisième **Congrès mondial de la Fédération internationale de gynécologie et d'obstétrique**, à Vienne, Autriche, du 3 au 9 septembre 1961.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 26 janvier 1959 et enregistré sous le n° 13.933, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le Tome 248 (janvier-juin 1959) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes XXV, 2e série et XI, 3e série des *Oeuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des sciences naturelles.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Influence des conditions de laminage et de recuit sur la texture et les propriétés mécaniques du zirconium*, par J. Orssaud (Thèse, Poitiers).

2° Id. *Nouvelles déterminations des tensions de vapeur des isotopes du néon*, par Étienne Roth (Thèse, Paris).

3° *Manuel de base de l'ingénieur*, rédigé par S. H : son Tideström. Tome II. *Physique, Chimie, Atomistique*, traduit par P. Chaumelle et J. Auxenfans.

4° *Cornell University symposium papers on food and health, together with addresses made at the Dedication ceremony of the food research building at the New York State agricultural experimental station, Geneva, N. Y. May 5 and 6, 1960.*

COMMISSIONS.

A l'unanimité des suffrages, MM. **Louis de Broglie**, **Albert Caquot**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Marcel Delépine**, **Charles Jacob**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **Albert Portevin**, **Hippolyte Parodi** pour la Section des applications de la science à l'industrie, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre de la Section des applications de la science à l'industrie, vacante par la mort de M. *Pierre Chevenard.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Microscope électronique fonctionnant sous très haute tension.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **René Fabre**.

Le microscope électronique dont il est question est prévu pour fonctionner sous des tensions exceptionnellement élevées, pouvant atteindre 1,5 million de volts (1,5 MV). Les auteurs donnent une description sommaire de cet instrument, ainsi que ses principales caractéristiques. Quelques photographies d'objets divers permettent de se rendre compte des premiers résultats obtenus.

Dans une Note précédente (1), nous avons présenté les premiers résultats d'observations effectuées avec un microscope électronique pouvant fonctionner sous des tensions exceptionnellement élevées, de l'ordre de 1 million de volts. Nous donnons aujourd'hui quelques renseignements sur le microscope lui-même.

V. E. Cosslett et L. Marton (2), en particulier, ont indiqué pourquoi l'accroissement de la tension d'accélération V du faisceau d'électrons est favorable à l'observation de la matière vivante. Par ailleurs, V. E. Cosslett et W. Glaser ont également discuté le problème de la variation du pouvoir de résolution du microscope électronique en fonction de V (3).

Rappelons que le microscope électronique présente encore de graves limitations, qui restreignent jusqu'ici le domaine de ses applications.

Tout d'abord, la nécessité d'introduire l'objet à examiner dans le corps vide de l'instrument rend impossible la solution d'un problème majeur : l'observation de la matière vivante. Nous avons montré (1) comment on peut tourner cette difficulté en disposant le matériel biologique vivant dans une cellule porte-objet étanche fermée par deux fenêtres transparentes aux électrons et suffisamment résistantes pour supporter l'effet de la pression quand on introduit la cellule dans le vide.

D'autre part, le pouvoir de pénétration des électrons est très faible dans la plupart des cas; quand on veut procéder à l'examen d'un objet par transmission, l'épaisseur du spécimen ne doit pas dépasser habituellement quelques centaines d'angströms. Pour des épaisseurs plus grandes, il est absolument nécessaire d'utiliser des tensions plus élevées que les 50 à 100 kV des microscopes usuels.

Des essais dans cette voie ont déjà été effectués par différents auteurs, parmi lesquels nous citerons : von Ardenne (4); Müller et Ruska (5); Zworykin, Hillier et Vance (6); Van Dorsten, Oosterkamp et Le Poole (7); Coupland (8); Tadano, Sakaki (9). C'est l'appareil de Van Dorsten et ses collaborateurs qui était équipé d'un générateur donnant la tension la plus élevée : elle atteignait 400 kV.

Dans le microscope électronique que nous avons construit, la tension d'accélération a été considérablement accrue. Pour l'instant, cet instrument a pu fonctionner un peu au-delà de 1 million de volts. Nous comptons bientôt opérer sous 1,5 MV.

Ces conditions de travail sont avantageuses à plusieurs points de vue :

1° Nous avons déjà souligné qu'on peut étudier des préparations épaisses pour lesquelles on n'aurait pas d'image à plus basse tension.

2° Théoriquement, le pouvoir séparateur du microscope augmente quand la tension croît notablement.

3° L'aberration chromatique, due aux pertes de vitesse des électrons et à leur diffusion dans l'objet, diminue quand l'énergie des électrons augmente.

4° Il en est de même en ce qui concerne l'échauffement de la préparation et son ionisation sous l'action du faisceau.

Description du microscope électronique. — Le microscope électronique et son générateur sont disposés dans un bâtiment de forme sphérique (*fig.* 5). Le premier étage, de beaucoup le plus volumineux, contient le générateur et le canon à électrons. Au rez-de-chaussée se trouvent diverses salles de travail, en particulier celle où est installé le microscope.

Sous sa forme actuelle le microscope électronique comporte quatre lentilles électroniques magnétiques (*fig.* 1 et 5) : 1° un double condenseur C, composé de deux lentilles C_1 et C_2; pratiquement, nous avons surtout utilisé, jusqu'ici, le condenseur C_2; 2° l'objectif O; 3° une lentille intermédiaire I; 4° la lentille de projection ou *projecteur* P.

Cet ensemble de lentilles repose sur une chambre d'observation R.

La chambre photographique A est à la partie inférieure de l'instrument.

Enfin, tout le microscope est disposé sur une plaque épaisse d'acier B, supportée par quatre vérins V fixés dans un socle en béton.

Les images électroniques se forment sur un écran E, rendu fluorescent par l'impact des électrons. On peut les observer à travers trois hublots, dont un seul est visible sur la figure 1. Chacun d'eux est fermé par un disque de verre au plomb D, de 20 mm d'épaisseur. Il est également possible d'examiner l'écran au moyen d'un viseur de faible grossissement.

Le microscope est relié au canon à électrons, situé à l'étage supérieur, par un joint extensible en cuivre rouge T.

Avant d'atteindre le condenseur, le faisceau d'électrons tombe sur un diaphragme D_1, de diamètre convenable, qui sert de pupille d'entrée.

La hauteur du microscope comprise entre la plaque B et le sommet du condenseur est de 2 557 mm. Son poids, sans les écrans de plomb destinés à assurer la protection des opérateurs contre les rayons X, est de l'ordre de 4 tonnes.

En raison de la masse importante de chacune des lentilles électroniques, il n'aurait pas été commode de déplacer chacune d'elles pour effectuer le

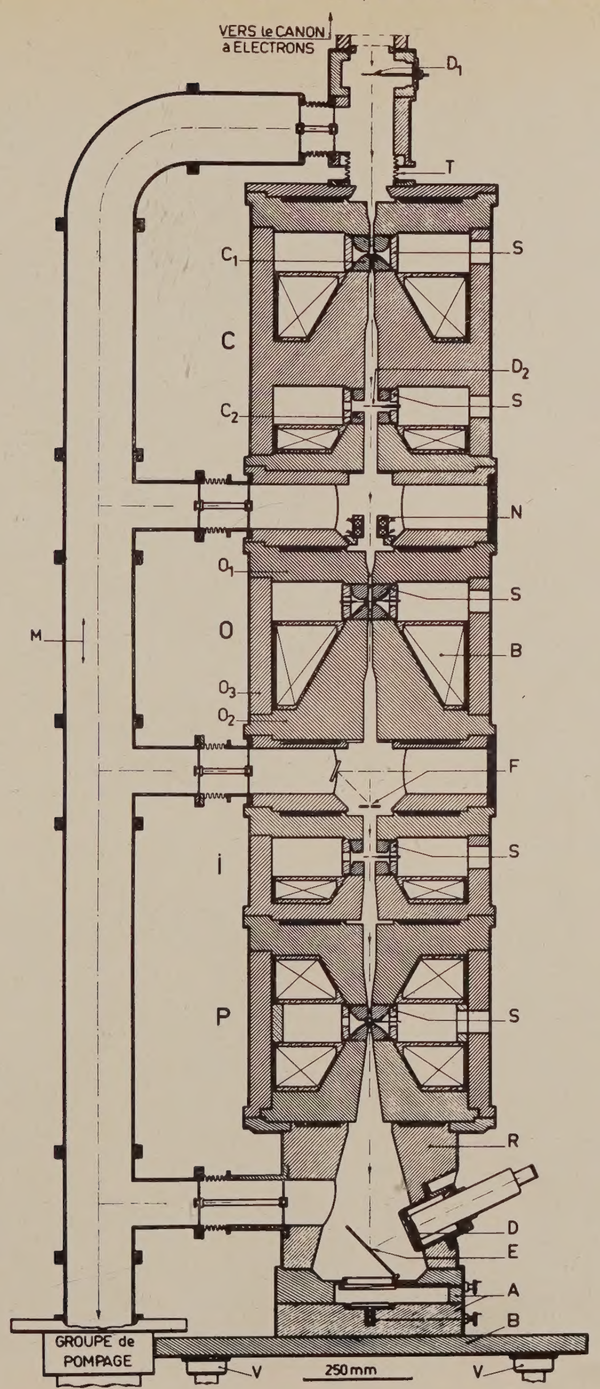


Fig. 1. — Coupe du microscope électronique.

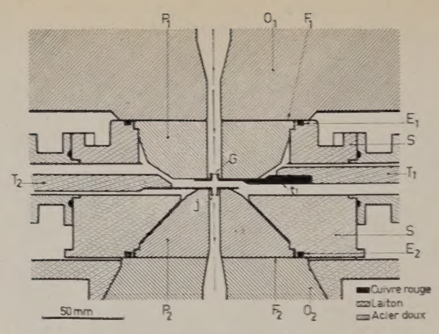


Fig. 2. — Bloc polaire de l'objectif.

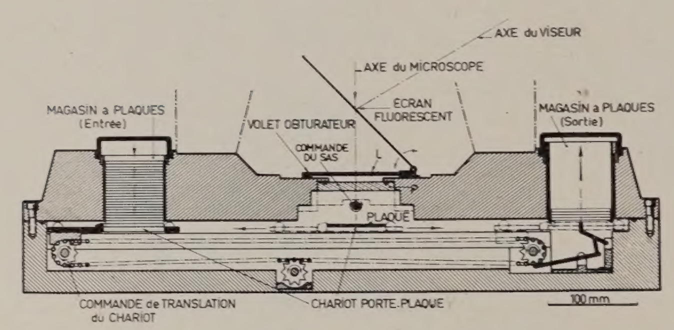


Fig. 3. — Chambre photographique.

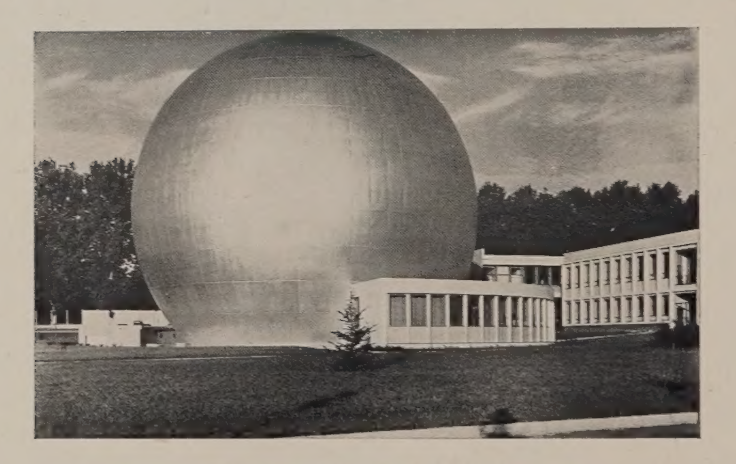


Fig. 4. — Vue du laboratoire.

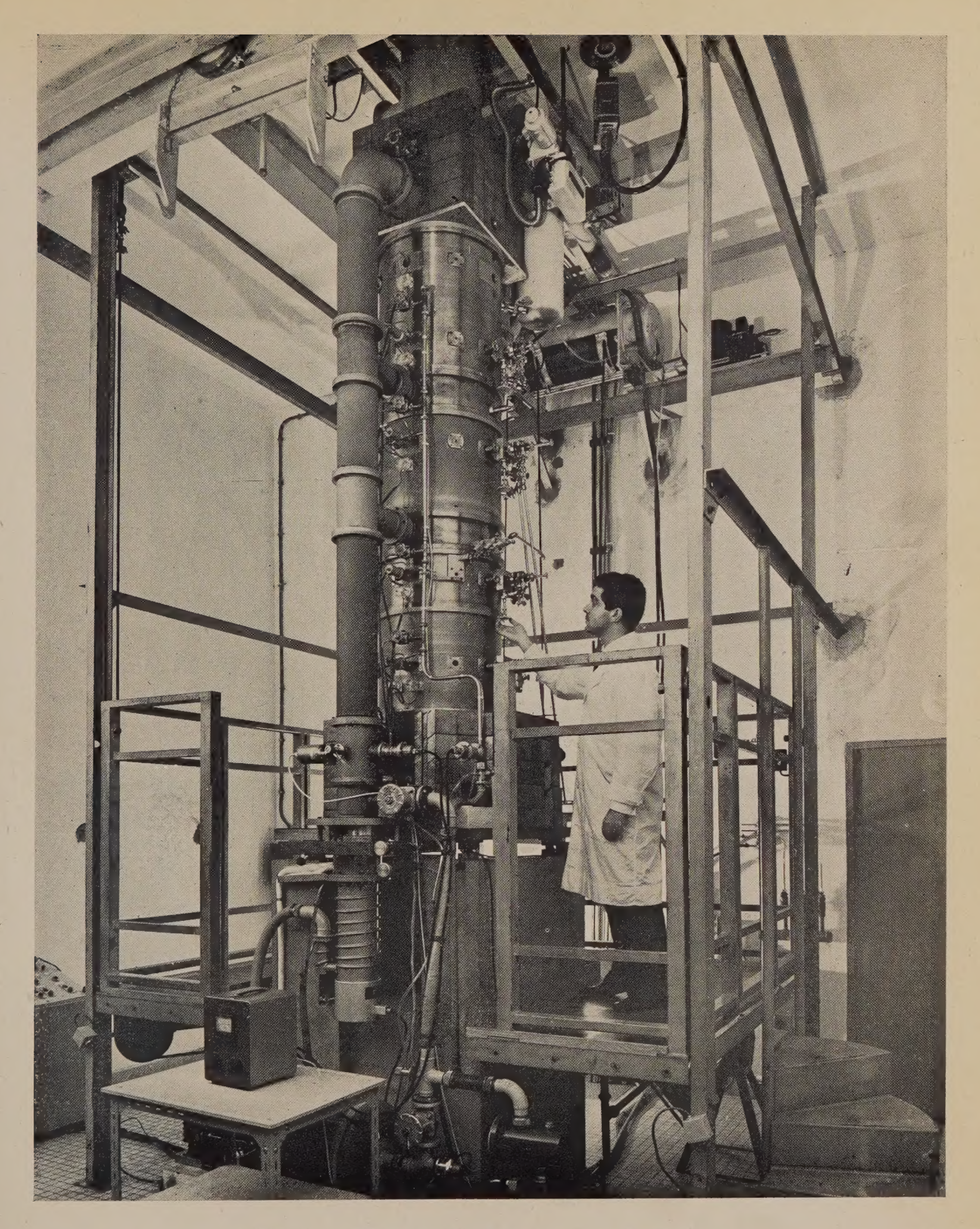


Fig. 5. — Photographie du microscope électronique.

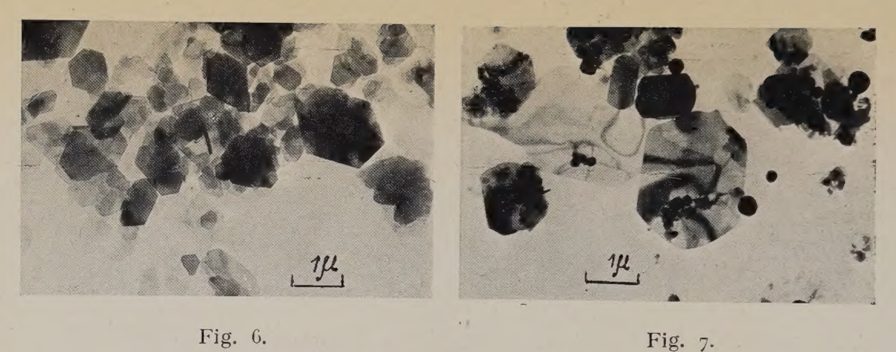


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. — Cristaux de kaolin.
Fig. 7. — Cristaux de molybdénite.

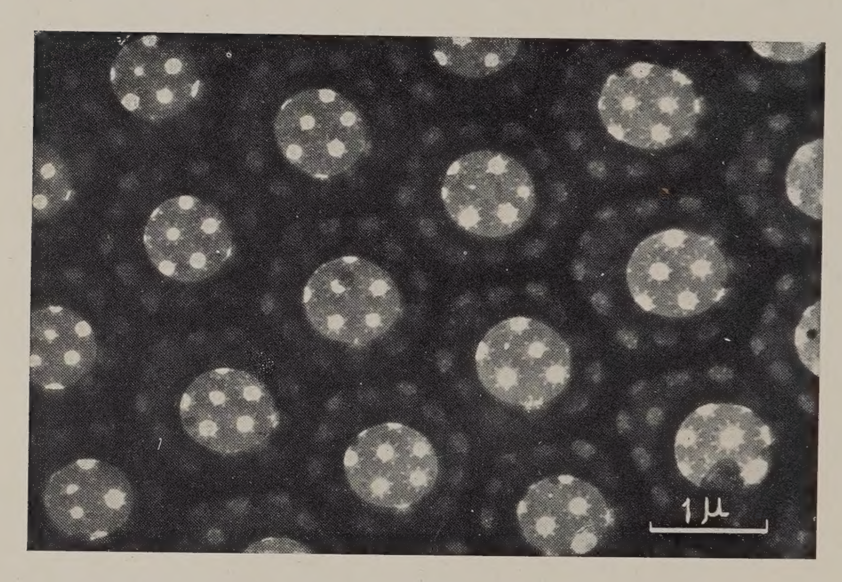
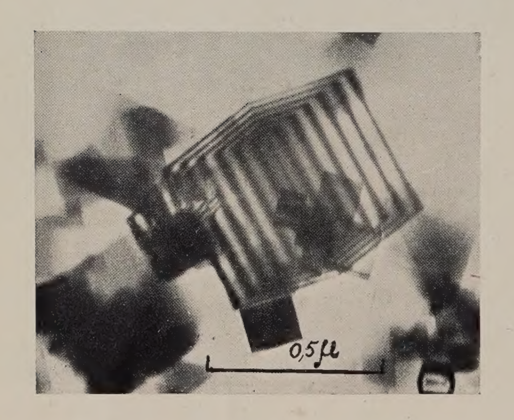


Fig. 8. — Coquille de diatomée.



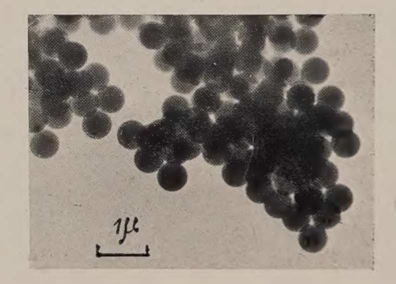


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9. — Cristal d'oxyde de magnésium montrant des « franges d'égale épaisseur ».
Fig. 10. — Grains de latex. Un léger ombrage au chrome (e = 20 Å) s'est montré transparent aux électrons et n'apparaît pas sur le cliché.

centrage de l'ensemble. Nous avons préféré adopter une autre méthode, qui a d'ailleurs été déjà utilisée par quelques auteurs [10].

Les lentilles sont fixes. — On les a usinées avec un très grand soin et elles s'adaptent les unes sur les autres avec la précision qui correspond aux normes classiques du travail d'atelier.

Chaque lentille est munie d'un « bloc polaire » métallique S. Celui-ci contient les pièces polaires proprement dites, ainsi que divers dispositifs adaptés au rôle de chaque lentille : porte-objet, porte-diaphragmes, stigmateur, etc.

Ce sont ces divers blocs polaires S *qu'on déplace*, avec un mécanisme micrométrique, pour effectuer le réglage du microscope.

L'objectif. — Nous allons, à titre d'exemple, donner quelques détails sur l'objectif.

Le circuit magnétique se compose des deux pièces O_1, O_2, en acier doux de très bonne qualité au point de vue magnétique; elles s'emboîtent dans le cylindre d'acier O_3, qui les maintient en place.

La bobine magnétisante B est disposée autour de O_2.

Le bloc polaire de l'objectif est représenté à une plus grande échelle sur la figure 2. Les pièces O_1, O_2 portent deux faces planes parallèles F_1, F_2, parfaitement dressées et finement marbrées. Les pièces polaires P_1, P_2, en acier spécial, sont vissées sur un cylindre en laiton S; elles s'ajustent exactement contre F_1 et F_2.

L'étanchéité de S est assurée par deux joints toriques E_1, E_2, en néoprène, logés dans le bloc lui-même.

Sur la tige T_1, en laiton, se trouve fixée une pièce en cuivre rouge t_1, qui reçoit le porte-objet G. Quand il s'agit d'examiner des objets vivants, G a une forme spéciale que nous avons déjà décrite [1].

Une autre tige en laiton T_2 porte le diaphragme d'objectif J. Ce diaphragme a, dans nos expériences, un diamètre de 20 μ; il est disposé dans le plan focal image de l'objectif.

T_1 et T_2 peuvent être déplacées suivant une direction parallèle à l'axe du microscope, ce qui permet de situer l'objet à examiner et le diaphragme J, en des positions convenables.

L'objet et le diaphragme d'objectif sont introduits dans le corps de l'appareil au moyen de systèmes d'écluses que nous ne décrirons pas ici.

Signalons que l'objectif est muni d'un stigmateur magnétique.

Voici, enfin, quelques caractéristiques concernant cette lentille qui joue un rôle essentiel dans le microscope :

— diamètre de la partie cylindrique O_3 : 550 mm;
— hauteur de l'objectif : 455 mm;
— poids total de l'objectif : 700 kg;
— poids total de la bobine magnétisante : 145 kg;
— poids du fil de l'enroulement : 100 kg;

— nombre de tours de fil : 28 500;

— diamètre du fil : 0,7 mm;

— résistance du fil : R = 1350 Ω, à 20° C.

La longueur focale de l'objectif varie avec l'intensité du courant dans la bobine magnétisante B et la tension de travail. Pour 1 MV nous pouvons, dès maintenant, indiquer les ordres de grandeur suivants :

$$f_1 = 8\ \text{mm}, \qquad i_1 = 0{,}36\ \text{A};$$
$$f_2 = 5{,}5\ \text{mm}, \qquad i_2 = 0{,}60\ \text{A}.$$

La chambre photographique. — La figure 3 représente une coupe schématique de la chambre photographique. A gauche se trouve un magasin contenant 30 plaques, de format 6,5 × 9 cm, logées dans une cassette. Le tout est fermé par un couvercle étanche.

Sous l'effet de la pesanteur, les plaques viennent successivement se poser sur un chariot transporteur.

On amène une plaque sous le faisceau d'électrons, dans l'axe du microscope; un dispositif approprié permet de savoir que la plaque est dans la position convenable pour prendre une photographie. On soulève alors l'écran fluorescent et le volet obturateur L pendant la durée de la pose, qui est de 2 à 3 s. Quand la plaque a été impressionnée on l'entraîne, avec le chariot, vers un second magasin où elle est maintenue en place par un système de leviers.

Quand on veut recharger le magasin en plaques photographiques, on fait rentrer l'air dans la chambre. Pendant cette opération, le corps du microscope est fermé par une porte étanche P.

Groupes de pompage. — Une vanne permet de séparer le corps du microscope du tube accélérateur proprement dit, dans lequel on fait le vide au moyen d'un premier groupe de pompes.

Un second groupe aspire l'air contenu dans le corps du microscope. Il se compose d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion à huile munie d'un baffle refroidi par un groupe frigorifique. Le débit de la pompe à diffusion, à travers le baffle, est de 350 l/s. Le vide obtenu dans le microscope correspond à une pression de 2.10^{-5} mm Hg, dans les conditions normales de travail.

La pompe à diffusion est directement reliée à une canalisation mère M, de 150 mm de diamètre, sur laquelle sont branchées, en parallèle, plusieurs canalisations de 100 mm de diamètre. On peut isoler la canalisation M de la pompe à diffusion par une large vanne papillon.

Le générateur haute tension. — La description détaillée du générateur haute tension, de 1,5 MV, fera l'objet d'une publication spéciale.

Indiquons simplement que les électrons issus de la cathode franchissent successivement 10 étages d'accélération. A chacun de ces étages ils passent dans l'axe de deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel maximale de 150 kV.

Pour des tensions de travail V de 750 kV, le faisceau qui sort du tube accélérateur a une intensité de 12 à 15 μA. On le reçoit sur un premier diaphragme D_1 placé au-dessus du microscope; il pénètre ensuite dans le condenseur C.

L'alimentation des lentilles électroniques. — Les stabilisateurs de courant destinés à l'alimentation des lentilles électroniques magnétiques du microscope ont été construits au Laboratoire [11]. Rappelons que, pour des puissances comme celle qui est mise en jeu dans l'objectif, la stabilité atteint 2 millionièmes pendant 10 mn.

Protection contre les rayons X. — Chaque fois que le faisceau d'électrons vient frapper un diaphragme matériel il y a émission de rayons X aux points d'impact. Pour les tensions que nous utilisons, les rayons X sont très durs et pénétrants. Le problème de la protection des opérateurs revêt donc une acuité particulière.

Il faut, en premier lieu, les protéger contre les rayons X qui peuvent être émis de haut en bas, depuis la pièce où se trouve placé le générateur. Dans ce but les salles de travail placées au rez-de-chaussée sont construites avec des murs en ciment baryté de 30 cm d'épaisseur. La densité du ciment est de 3,6.

Le principal foyer de rayons X dans le microscope lui-même est en D_1. Les autres foyers sont : le diaphragme D_2 du condenseur C_2, le porte-objet et le porte-diaphragme de l'objectif, enfin l'écran de la chambre d'observation.

Dans les régions les plus dangereuses nous plaçons des châteaux de plomb réalisés au moyen de briques superposées de 10 cm d'épaisseur. On peut voir sur la figure 5 un écran de plomb à la partie supérieure du microscope et un second autour de la chambre d'observation. Le poids de plomb utilisé est de l'ordre de 2 tonnes.

Dans un autre ordre d'idées indiquons que, pour avoir aisément accès à toutes les parties du microscope, une plate-forme mobile entourant l'instrument permet aux opérateurs d'effectuer les divers réglages.

Réglages. — Nous avons déjà dit que le bloc polaire de chaque lentille est individuellement centré sur l'axe de l'appareil. On le déplace au moyen d'un dispositif mécanique micrométrique commandé par des tiges métalliques : celles-ci sont reliées au bloc polaire par des doubles cardans.

Si cela est nécessaire, on peut parachever le réglage en agissant sur l'orientation du faisceau au moyen de blocs de bobines déflectrices. L'un d'eux, N, placé sous le condenseur, a été représenté sur la figure 1.

La première image donnée par l'objectif se forme sur un écran fluorescent F, percé d'un trou axial de 5 mm de diamètre pour le passage du faisceau. On vise cette image, soit avec une petite lunette, soit au moyen d'une caméra de télévision munie d'un tube vidicon; on observe alors F sur l'écran d'un récepteur de télévision adapté à la caméra.

Pendant la période initiale du réglage, les diaphragmes ne sont pas encore en place et le faisceau de rayons X issu de l'écran fluorescent est particulièrement intense. Afin de ne pas exposer les opérateurs, on adapte sur la chambre R, à la place du viseur V, une seconde caméra de télévision. Tous les réglages s'effectuent en observant l'image du spot formé sur l'écran, au moyen d'un deuxième récepteur de télévision.

Quelques résultats. — Nous publions quelques-unes des premières photographies [12], obtenues dans des conditions de travail encore imparfaites. Ceci tient tout d'abord au fait que la tension fournie par le générateur n'a pas atteint le haut degré de stabilité indispensable; d'autre part, des vibrations parfois gênantes sont transmises à la colonne du microscope; elles proviennent de moteurs situés dans le voisinage. Des améliorations substantielles seront apportées, dans un proche avenir, à l'ensemble de notre installation.

La figure 6 représente des cristaux de kaolin.

Celle de la figure 7 se rapporte à des cristaux de molybdénite.

La diatomée de la figure 8 présente des détails de structure qui étaient restés jusqu'ici invisibles à des tensions moins élevées.

La figure 9 montre les franges d'égale épaisseur données par un cristal d'oxyde de magnésium.

Enfin, sur la figure 10, on peut voir des images de grains de latex; ceux-ci ont un diamètre réel de 0,5 μ.

Le microscope électronique a été entièrement construit à Toulouse.

Nous remercions très vivement la Direction des Études et Fabrication d'Armement, ainsi que la Direction de l'atelier de fabrication de Toulouse, pour l'aide qu'elles nous ont apporté en se chargeant de l'usinage des plus grosses pièces du microscope.

Toutes les autres parties mécaniques ont été exécutées par l'atelier du laboratoire.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) G. Dupouy, F. Perrier et L. Durrieu, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2836.

(2) V. E. Cosslett, *Comptes rendus Congrès international de Microscopie électronique*, Paris, 1950, p. 555; L. Marton, *Proc. Conf. on Electron Microscopy*, Cambridge, 1948.

(3) V. E. Cosslett, *Proc. Physical Soc.* 58, 1946, p. 443; W. Glaser, *Acta Phys. Aust.* 4, 1949, p. 38.

(4) M. von Ardenne, *Z. Physik*, 117, 1941, p. 657.

(5) H. O. Müller et E. Ruska, *Kolloid. Z.*, 95, 1941, p. 21.

(6) V. K. Zworykin, I. Hillier et A. W. Vance, *J. Appl. Phys.*, 12, 1941, p. 738.

(7) A. C. Van Dorsten, W. J. Oosterkamp et J. B. Le Poole, *Philips techn. Rev.*, 9, 1947, p. 193.

(8) J. H. Coupland, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954 (1956, p. 159).

(9) B. Tadano, Y. Sakaki, S. Maruse et N. J. Morito, *Electron Microscopy*, 4, 1956, p. 5; B. Tadano, S. Katagiri, K. Tchige, Y. Sakaki et S. Maruse, *Comptes rendus du IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 166.

(10) M. von Ardenne, *Kolloid. Z.*, 108, 1944, p. 195.

(11) G. Dupouy et F. Perrier, *Comptes rendus de la Conférence Européenne de Microscopie électronique*, Delft, 1960 (sous presse).

(12) Tous ces clichés ont été pris sous une tension de 750 kV.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du phénylacétylène sous l'influence des catalyseurs organométalliques.* Note (*) de MM. **Georges Champetier** et **Modeste Martynoff.**

Contrairement à l'acétylène, le phénylacétylène n'est pas polymérisé en quantité appréciable par les catalyseurs obtenus par action du chlorure ferrique sur les composés organomagnésiens mixtes ou symétriques. En utilisant le tétrachlorure de titane et un organomagnésien symétrique, il est possible d'obtenir des polyphénylacétylènes jaunes solubles contenant en moyenne 13 motifs monomères et des polymères orangés insolubles de masses moléculaires plus élevées.

La polymérisation de l'acétylène au moyen d'un catalyseur organométallique fut réalisée pour la première fois, en 1929, par A. Job et G. Champetier ([1]); ces auteurs faisaient absorber l'acétylène par la solution d'un organomagnésien mixte dans l'éther additionné progressivement de chlorure ferrique. Le polyacétylène obtenu était une poudre noire amorphe, totalement insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels. Il contenait une suite de doubles liaisons conjuguées et se différenciait des cuprènes par sa réactivité chimique marquée.

Un polyacétylène semblable a été obtenu depuis par G. Natta et ses collaborateurs ([2]) à l'aide des catalyseurs du type Ziegler, préparés en faisant réagir une combinaison d'un métal de transition des groupes IV à VIII du système périodique, avec un composé organométallique d'un élément des groupes I à III. Le procédé fut en même temps étendu aux dérivés acétyléniques supérieurs. De plus, avec des agents de polymérisation solubles, à base d'alcoolates de titane, G. Natta a obtenu un polyacétylène cristallin comportant dans sa molécule des séquences de doubles liaisons conjuguées à configuration trans ([3]).

Contrairement aux polyacétylènes amorphes ou cristallins, les polymères des composés acétyléniques supérieurs (butyne-1, hexyne-1, phénylacétylène) sont généralement solubles dans les solvants organiques et offrent, de ce fait, des avantages tant du point de vue de la facilité de leur étude que du point de vue de leurs applications.

La présente Note est consacrée à l'étude de la polymérisation du phénylacétylène au moyen des catalyseurs à base de chlorure ferrique ou de tétrachlorure de titane combinés à des organomagnésiens mixtes ou symétriques. Les réactions de ce type n'avaient pas été étudiées dans le cas du phénylacétylène. G. Natta et ses collaborateurs ([2]) obtinrent avec des catalyseurs analogues à base d'organoaluminiques ou d'organozinciques des polymères jaunes et orangés solubles. Les polyphénylacétylènes préparés par ces auteurs étaient sensiblement identiques à ceux qui ont été décrits plus récemment par des chercheurs russes (Berlin, Korshak, etc.) et qui ont été obtenus par la méthode thermique, soit à la pression atmosphérique

à des températures inférieures à 400° ([4]), soit sous pression élevée, avec ou sans initiateurs ([5]) ou encore par polymérisation sous l'influence d'électrons rapides ([6]).

A. Polymérisation en présence de chlorure ferrique. — Nos premiers essais en vue de polymériser le phénylacétylène ont été effectués avec des catalyseurs résultant de l'action du chlorure ferrique sur des organomagnésiens : bromure de phénylmagnésium ou diéthylmagnésium. La condensation et toutes les manipulations consécutives : essorage, hydrolyse du complexe, lavages, ont été réalisées sous azote. Le mode opératoire et l'appareil étaient ceux décrits par A. Job et G. Champetier (*loc. cit.*) le générateur d'acétylène étant simplement remplacé par un tube gradué permettant l'introduction progressive du phénylacétylène.

1° Le catalyseur C_6H_5—Mg—Br (3 mol) + $FeCl_3$ (1 mol) est complètement inactif vis-à-vis du phénylacétylène lorsqu'on opère en milieu éthéré; on n'observe pas la moindre polymérisation ni à 4°, ni à 45°. En effectuant l'opération au sein du benzène ou du xylène bouillants, on n'obtient que des traces d'un polymère jaune soluble dans l'acétone, le chloroforme et les hydrocarbures aromatiques.

2° Un essai effectué avec le catalyseur $(C_2H_5)_2$ Mg (1,5 mol) + $FeCl_3$ (1 mol), en solution benzénique bouillante, n'a donné qu'une très faible quantité d'un polyphénylacétylène jaune semblable au précédent.

B. Polymérisation en présence de tétrachlorure de titane. — 1° *Catalyseur* C_6H_5—Mg—Br (3 mol) — $TiCl_4$ (1 mol). — On mélange, sous atmosphère d'azote, une solution de 1,26 g de tétrachlorure de titane dans 125 ml de benzène avec une solution de 3,62 g de bromure de phénylmagnésium dans 121,5 ml d'éther. On chauffe 45 mn à 60-65°, introduit 21,4 g de phénylacétylène et fait bouillir 3 h à reflux. Le produit de la réaction est hydrolysé à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 % et le polymère brut est lavé successivement à l'acide sulfurique dilué, à l'eau et au méthanol. Le rendement en produit séché est de 2,3 g. Le polyphénylacétylène ainsi préparé est une poudre orangé rouge dont une très faible partie seulement se dissout dans le benzène ou dans le chloroforme et précipite de ces solutions, par le méthanol, sous forme d'un solide jaune d'aspect pulvérulent.

2° *Catalyseur* $(C_2H_5)_2Mg$ + $TiCl_4$. — Nous avons effectué divers essais en variant les proportions moléculaires respectives des deux réactifs engendrant le catalyseur.

Le mode opératoire ainsi que les quantités de tétrachlorure de titane et de phénylacétylène ont été les mêmes que dans l'expérience précédente.

a. $(C_2H_5)_2Mg$ (0,5 mol) — $TiCl_4$ (1 mol). — L'hydrolyse du produit de la réaction n'a donné que de petites quantités d'une substance incolore à faible masse moléculaire. Trouvé %, C 93,45 et 93,62; H 6,13 et 6,23.

b. $(C_2H_5)_2Mg$ (1 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — On isole du produit d'hydrolyse 0,7 g d'un polymère jaune marron insoluble dans les solvants organiques et 1,3 g d'un polyphénylacétylène jaune soluble. La masse moléculaire de ce dernier, déterminée par cryoscopie dans le benzène, est de 1407. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,036.

c. $(C_2H_5)_2Mg$ (1,5 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — Avec ces proportions moléculaires, le rendement s'accroît d'une façon appréciable. On obtient 4,4 g d'un polymère orangé insoluble dans les solvants organiques et 6,3 g d'un polyphénylacétylène soluble dans le benzène. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : 1425. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,038.

d. $(C_2H_5)_2Mg$ (2 mol) + $TiCl_4$ (1 mol). — On trouve parmi les produits d'hydrolyse 7 g d'un polyphénylacétylène orangé insoluble et 5 g d'un polymère jaune soluble dans le benzène. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) : 1440. Viscosité intrinsèque (benzène à 25°) : 0,040.

Les polyphénylacétylènes orangés obtenus au cours de ces essais n'ont pu être étudiés en raison de leur insolubilité complète dans les solvants organiques. Nous avons essayé, sans succès, de les dissoudre dans : acétone, méthylisobutylcétone, benzène, toluène, xylène, chloroforme, acétate d'éthyle, sulfure de carbone, acétonitrile, nitrométhane, diméthylformamide, dioxanne, tétrahydrofuranne. Les solvants tels que le phtalate d'éthyle, la tétraline ou le diméthylsulfoxyde altèrent le polymère sans le dissoudre d'une façon appréciable.

Les polyphénylacétylènes sont beaucoup moins sensibles à l'action oxydante de l'air que les polyacétylènes et peuvent être manipulés avec moins de précautions.

Conclusions. — A. Contrairement à l'acétylène, le phénylacétylène n'est pas polymérisé d'une façon appréciable par les catalyseurs résultant de l'action du chlorure ferrique sur les organomagnésiens mixtes ou symétriques.

B. Les catalyseurs à base de tétrachlorure de titane et d'organomagnésiens mixtes ou symétriques provoquent la polymérisation du phénylacétylène. Les rendements sont beaucoup plus élevés avec les organomagnésiens symétriques. On peut alors obtenir dans le benzène bouillant des conversions du monomère en polymère de l'ordre de 55 %.

C. Le polyphénylacétylène obtenu est formé, dans tous les cas, d'un mélange de polymères orangés insolubles et de polymères jaunes solubles dans certains solvants organiques (acétone, benzène, chloroforme).

D. Les polyphénylacétylènes jaunes préparés à l'aide des catalyseurs à base d'organomagnésiens symétriques et de chlorure de titane ont des masses moléculaires légèrement supérieures à celles de la plupart des polymères obtenus par voie thermique. Ces masses moléculaires sont de l'ordre de 1400 et correspondent à la polymérisation d'en moyenne treize molécules de phénylacétylène. Il est probable que les polyphényl-acétylènes orangés insolubles ont des masses moléculaires supérieures.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. Job et G. Champetier, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1089; *Bull. Soc. Chim.*, 47, 1930, p. 279.

(2) G. Natta, P. Pino et G. Massanti, Brevet italien n° 530.753 du 15 juillet 1955.

(3) G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini, *Atti Acad. Naz. dei Lincei, Rendiconti Sc. fis. mat. e nat.*, 25, 1958, p. 3.

(4) A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, M. I. Tscherkachin, A. F. Calmanson et O. G. Selskaija, *Vysokomol. soeden.*, 1, 1959, p. 1361; A. A. Berlin, M. I. Tscherkachin, O. G. Selskaija et V. E. Limonov, *ibid.*, p. 1818; A. A. Berlin, *Chim. i. Technol. Polym.*, nos 7-8, 1960, p. 1939.

(5) V. V. Korshak, A. M. Polyakova et D. M. Suchkova, *Vysokomol. soeden.*, 2, 1960, p. 1246.

(6) I. M. Barkalov, A. A. Berlin, V. I. Goldanskij et B. G. Dzantiev, *Vysokomol. soedin.*, 2, 1960, p. 1103.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des acides trans norpiniques actifs.* Note (*) de M. **Marcel Delépine** et Mme **Marcelle Harispe** ([1]).

Les acides norpiniques peuvent s'obtenir à partir des pinènes par une suite régulière de réactions : pinène → hydroxypinanone → acide pinononique → acide norpinique. Grâce à une observation antérieure de Delépine et Badoche, on peut transformer en un isomère l'acide pinononique issu de l'hydroxypinanone dans des conditions déterminées; si l'acide initial est considéré comme ayant la configuration cis, l'autre est trans. L'expérience montre que celui qui est admis comme cis conduit à un acide norpinique inactif, de structure symétrique; l'autre, supposé trans, conduit effectivement à un acide norpinique actif, de structure dissymétrique, si l'on est parti d'une hydroxypinanone active.

Comme complément de recherches sur l'oxydation de l'α-pinène, nous tenions à obtenir un acide norpinique actif, c'est-à-dire l'acide *d* ou *l* trans, car les auteurs antérieurs ont, en général, fait des opérations conduisant à des substances inactives.

Les acides norpiniques sont des diméthyl-1.1 dicarboxy-2.4 butanes, l'un cis (I), l'autre trans (II) :

(I) (II)

Le premier est inactif par nature, le second peut se présenter sous forme dextrogyre, lévogyre ou racémique.

Nous ne pouvons citer tous les travaux qui ont conduit à l'acide cis ou au racémique trans.

Au moment où nous avions obtenu l'acide norpinique trans actif dérivé du *d* α-pinène, sont parus deux articles de Trave et Garanti ([2]) qui préparèrent les deux isomères à partir d'un acide *dl* norpinique trans obtenu suivant la synthèse de Kerr ([3]), ainsi que de l'acide *dl* trans, issu de l'acide cis isomérisé par Perkin et Simonsen ([4]) par chauffage à 180° pendant 2 h avec de l'acide chlorhydrique. On aboutit, dans les deux cas, à un acide fusible à 138-142°. Trave et Garanti ont montré que c'était un mélange, à peu près à parties égales, de cis et de *dl* trans, qu'ils ont pu scinder par l'intermédiaire de leurs sels de baryum, en l'isomère cis, fusible à 174-175° et le *dl* trans, fusible à 178-179°, qu'ils dédoublèrent au moyen de la brucine et de la quinine.

Assez récemment, Howell et Fisher ([5]) ont confirmé le procédé d'isomérisation par ClH et, en outre, préparé leur acide cis avec de l'acide *d*-pinononique F 131°, $[\alpha]_D + 42°,5$ (éther) en le décomposant par action

de l'hypochlorite de sodium; leur acide cis-norpinique fondait à 176°. On notera que l'acide pinononique de départ correspond à celui que Delépine et Badoche ont considéré comme acide cis (IV).

Ces précédents nous engagent à faire connaître nos propres expériences. Elles puisent leur principe dans l'étude que Delépine et Badoche ([6]) ont publiée en 1951 sur les acides pinononiques *d*, *l* et *dl*. Ces acides furent obtenus purs en oxydant, par le permanganate de potassium, les dérivés benzylidéniques des hydroxypinocamphones. On réussit aussi bien avec l'hydroxypinocamphone même (ou hydroxy-2 pinane one-3). A ce sujet, rappelons qu'en avril 1932 nous avions fait connaître, lors du 65e Congrès des Sociétés Savantes à Besançon ([7]), l'hydroxypinocamphone en question et sa transformation directe en acide pinononique [cette origine officielle est loin d'être un facteur de publicité, et l'on attribue volontiers ([8]) la préparation de l'hydroxypinocamphone à Kuwata qui l'a publiée cinq ans plus tard ([9])].

En faisant connaître les acides pinononiques, Delépine et Badoche ont montré que, *comme les acides pinoniques*, ils étaient susceptibles, en présence des alcalis, de subir une transformation avec équilibre. Si nous attribuons à l'acide pinononique (IV), issu de l'hydroxypinanone (III), une configuration cis, qui est celle qu'on déduit de la formule de cette dernière en supposant que la structure est conservée, on aboutit à un acide pinononique cis (IV). (Celui-ci, traité avec précaution par l'hypobromite de sodium conduit à l'acide norpinique cis V.)

(III) Hydroxypinanone — (IV) ac. pinononique cis. — (V) ac. norpinique cis.

Si l'on est parti d'hydroxypinocamphone venant de *d*-pinène, on obtient un acide pinononique F 132° de pouvoir rotatoire dextrogyre (par exemple, $[\alpha]_D^{20} + 116°,5$, après transformation en sel de sodium). La solution du sel de sodium additionnée d'un excès de soude, tel que la normalité soit de 1/5-1/10, subit un abaissement de pouvoir rotatoire jusque vers + 72°. Si l'on récupère l'acide par décomposition de la solution avec un excès d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'acides pinononiques dont on peut extraire 25 % environ d'un acide F 75° de pouvoir rotatoire — 55° (après saturation exacte par la soude). Cet isomère fut appelé acide isopinononique. En attribuant la configuration cis (IV) à l'acide originel, on est conduit à supposer que le nouvel acide est le trans (VI).

Si l'on traite celui-ci par l'hypobromite, on devra obtenir un acide norpinique (VII) et, s'il a conservé la configuration de l'acide (VI), il devra

être actif. C'est ce que nous avons observé. On récolte un acide qui, recristallisé dans le benzène bouillant (20 parties) fond à 160° et possède, dans l'acétate d'éthyle un pouvoir rotatoire de — 33°,8. Ces valeurs sont bien de l'ordre de celles que Trave et Garanti ont obtenues dans leur deuxième Mémoire (F 161-162°; $[\alpha]_D^{20}$ + 31°,5) en dédoublant leur acide *dl* trans par la quinine et la brucine.

Nous avons tenu à compléter notre travail avec l'antipode pinononique issu du *l*-pinène et sommes arrivés à un acide *d* norpinique $[\alpha]_D^{20}$ + 31°,5. En possession des deux antipodes nous avons réussi à montrer que le mélange de solutions aqueuses à 20 % de chacun d'eux donne une cristallisation des plus nettes. Les cristaux séparés fondent à 180°.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) Avec l'assistance de Mlle Méa du C. N. R. S.

(2) R. Trave et S. Garanti, *Gazz. chim. ital.*, 90, 1960, p. 597-611 et 612-617.

(3) C. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 614.

(4) W. H. Perkin et G. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1176.

(5) H. Howell et G. S. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6316.

(6) M. Delépine et M. Badoche, *Ann. Chim.*, 12e série, 6, 1951, p. 777.

(7) M. Delépine et Mlle M. Grandperrin, 65e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1932, p. 101.

(8) Grignard, *Traité de Chimie organique*, 16, 1949, p. 96.

(9) T. Kuwata, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2509.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la présence d'hydrocarbures du type benzo-3.4 pyrène dans les vases côtières et les sables de la plage de la rade de Villefranche (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jacques Bourcart**, Mlle **Claude Lalou** et M. **Lucien Mallet**.

Dans la précédente Note [1], l'un de nous (L. Mallet) a attiré l'attention sur la présence dans les vases des baies, anses et ports de la côte de la Manche et de l'Atlantique d'hydrocarbures cancérigènes du type benzo-3.4 pyrène, ces substances dangereuses sont, en outre, susceptibles d'être concentrées dans la faune comestible qui vit dans ces milieux.

Les vases côtières étant dues, comme nous l'avons démontré [2] à la concentration de toutes les particules flottées, soit à la surface, soit entre deux eaux, dans la mer, provenant des poussières continentales portées

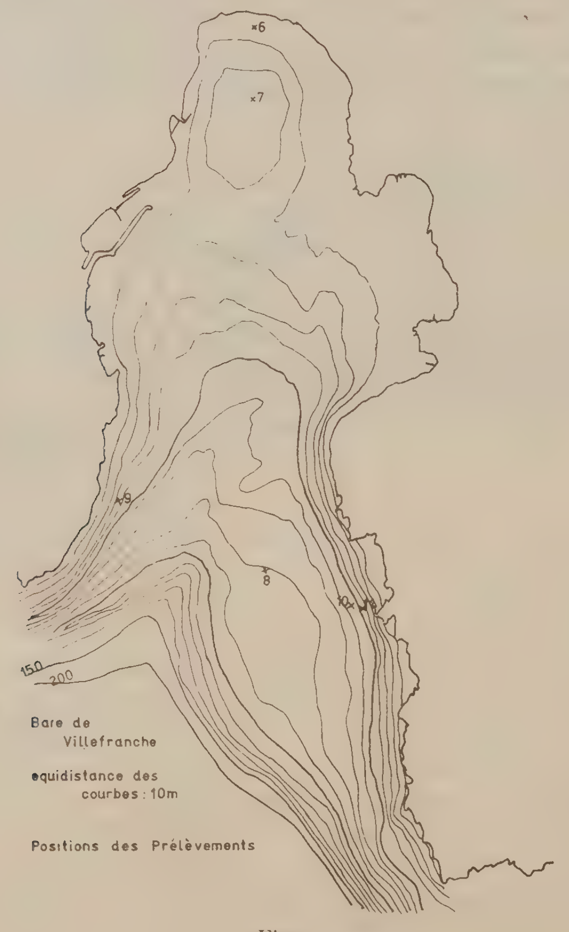


Fig. 1.

à la mer par les fleuves, ou du plancton, nous avons recherché ces particules d'hydrocarbures dans les vases de la rade de Villefranche. Celle-ci, en effet, joue le rôle d'une véritable « trappe à vase » pour toutes les particules, quelle qu'en soit l'origine, qui proviennent du large et ne reçoit aucun affluent en provenance de la terre. Il est en outre facile de comparer à ce sédiment, ceux : sables et vases, entièrement d'origine terrigène,

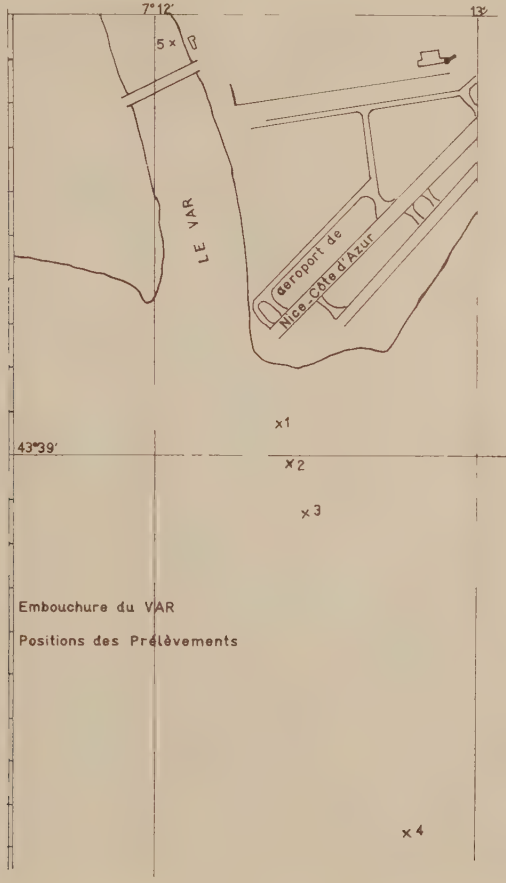


Fig. 2.

qui sont apportés dans la baie des Anges près de Nice par un fleuve, le Var. Dans le but d'avoir une première idée de l'origine des particules apportées par la mer, l'étude des sables de la région mentonnaise a été faite également de ce point de vue.

La rade de Villefranche, dans laquelle une grande accumulation de particules marines se fait pendant toute l'année, a été l'objet des études continues de la Station océanographique de l'Université de Paris qui y est située, depuis 1947. Cette rade, en forme de trèfle (*fig.* 1) n'est ouverte que vers le large, c'est-à-dire vers le Sud. La partie la plus profonde,

jusqu'à 60 m environ est remplie par la vase bleue calcaire, beige en surface; le centre, en revanche, est entièrement couvert par un « herbier » de Posidonies qui s'étend presque jusqu'au littoral dont il n'est séparé que par une étroite frange de sable coquillé. Mais, sous la vieille ville de Villefranche, dans la branche nord du trèfle, une cuvette karstique (doline) a été envahie dans la dernière transgression marine. Elle est remplie par une vase noire sulfurée, très riche en fibres de Posidonies.

Dans ces trois parties différentes, un certain nombre de prélèvements ont été effectués pour y doser le benzo-3.4 pyrène. La proportion de celui-ci est donnée en microgrammes par 100 g de sable vaseux ou de vase.

N°.	Profondeur (m).	Caractéristiques de l'échantillon.	Benzo-3.4 pyrène (μg/100 g).
8	82	Vase beige au centre de la rade	40
9	34	Rive Ouest de la rade sur une transversale Ouest-Est 9-11	3
10	54	Sable coquillé	Traces
11	48	Sable coquillé	7,5
7	16	Vase noire de la cuvette	150
6	4	Sable de la plage des Marinières tout au fond de la rade	40

La proportion de benzopyrène dans le fond de la rade est comparable à celle qui se fait à l'embouchure de l'Orne ou dans le vieux port de Douarnenez, c'est-à-dire dans les lieux les plus contaminés de nos côtes atlantiques [1].

Mais la répartition de ces produits en baie de Villefranche montre que, s'ils viennent certainement de la mer par les courants venant du large (et transportant d'ailleurs tous objets flottés : épaves, ponces, grands Siphonophores et taches de mazout), ils s'accumulent en grande quantité au fond même de la baie et non dans l'axe ou sur ses rives. Il faut remarquer, d'ailleurs, que la quantité globale d'hydrocarbures contenue dans un sédiment à l'origine pulvérulent et dispersé dépend de la surface globale de ses grains et est donc beaucoup plus grande dans une vase que dans un sable.

Nous avons été très étonnés de constater que le Var apporte une très faible quantité d'hydrocarbures à la baie des Anges. Les prélèvements suivants ont été effectués à partir du viaduc du chemin de fer, dans sa partie fluviale, jusqu'à une centaine de mètres de profondeur en mer, à environ 1 mille au large du terrain d'aviation (*fig.* 2) les résultats sont les suivants :

N°.	Profondeur (m).	Caractéristiques de l'échantillon.	Benzo-3.4 pyrène (μg/100 g).
5	–	Sable du fleuve en amont du viaduc	3,4
1	1	Sable	2
2	4	Sable	1,5
3	5	Sable vaseux	2,5
4	102	Vase	Non identifié

Dans la région mentonnaise, deux échantillons ont été étudiés :

plage de Menton : 5 μg %;

plage de Garavan (frontière) : environ 2 μg %.

Ces chiffres nous indiquent que la provenance des hydrocarbures n'est à rechercher ni dans l'arrière-pays de Nice, ni en direction de la côte

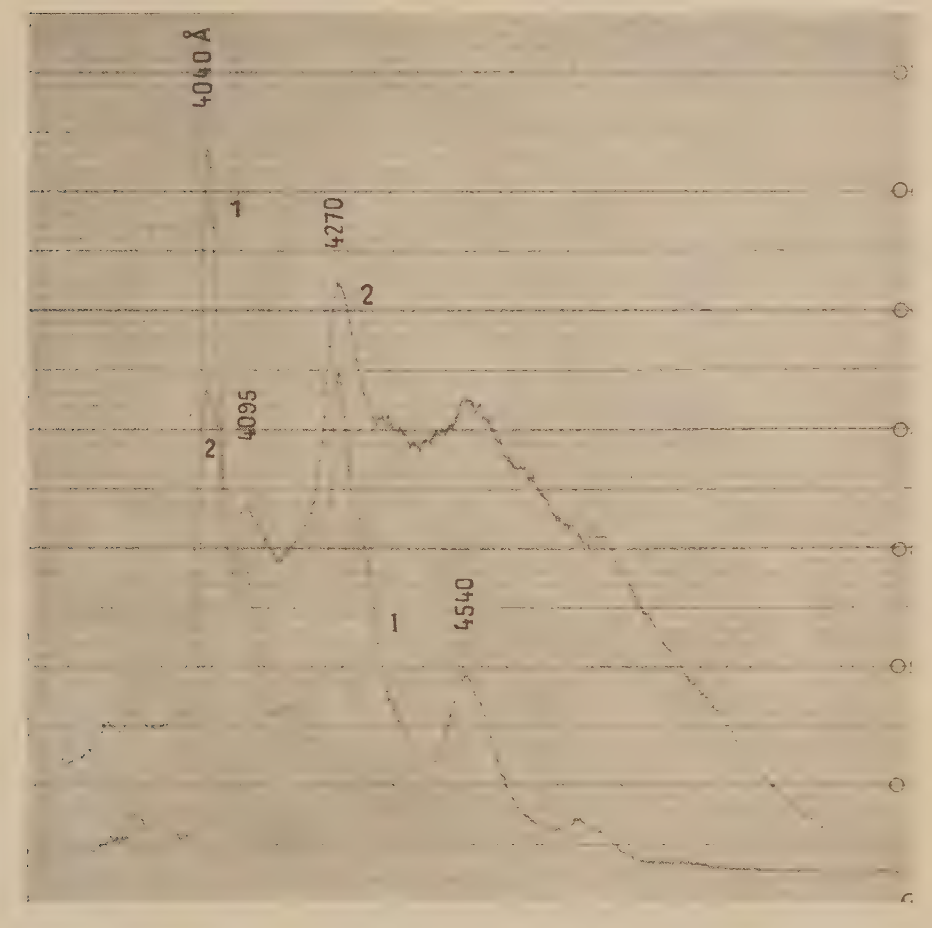


Fig. 3.

(1) Benzo-3.4 pyrène.
(2) Extrait de la vase noire zone 7.

italienne, mais que ceux-ci sont amenés du large et concentrés dans la rade de Villefranche avec toutes les poussières par un mécanisme analogue à la concentration de l'écume ou de tout débris flotté dans les ports ou anses où, quand ils sont apportés par les vagues ou la marée montante, ils ne peuvent plus sortir. Quant à leur origine première, il est nécessaire

maintenant d'étudier d'autres zones d'accumulation de vase comme la rade occidentale de Marseille ou des zones *a priori* suspectes comme l'étang de Berre ou l'étang de Thau.

L'importance de la pollution des plages de notre littoral méditerranéen justifie une étude approfondie de ce problème.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 565.

(*Travail de Laboratoire Municipal de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles recherches histologiques sur des greffes hypophysaires après une survie prolongée chez le Rat hypophysectomisé.* Note (*) de M. **Robert Courrier**, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Marc Herlant** et **Jean-Lambert Pasteels.**

Des greffons hypophysaires, étudiés après plusieurs mois de survie chez le Rat mâle, hypophysectomisé, montrent des cellules « bêta » développées et d'aspect actif, bien que peu granuleuses. Le développement de ces cellules concorde avec le maintien de la spermatogenèse et du volume du testicule. L'hypertrophie considérable des cellules à prolactine (epsilon) est en outre confirmée.

Au cours d'expériences précédentes, R. Courrier et A. Colonge ont démontré que des greffes d'hypophyse, étudiées après 6 ou 24 mois de survie, manifestent une dépression profonde de leur pouvoir thyréotrope et surtout corticotrope. Mais ces greffons, étudiés chez le Rat *mâle*, et provenant de frères de même nichée, conservent une activité gonadotrope importante : les testicules contiennent encore des spermatozoïdes; les vésicules séminales sont souvent bien développées [(1) à (4)].

On sait que, selon Everett (5), (6), l'hypophyse greffée à distance de l'hypothalamus, chez la femelle, perd ses activités gonadotropes, corticotrope et thyréotrope, tandis que sa fonction lutéotrope est conservée et même renforcée. Sanders et Rennels (7) ont démontré histologiquement l'existence de cellules de lactation dans de tels greffons.

Une première étude cytologique de greffons juxtathyroïdiens ou juxtarénaux a confirmé l'existence de cellules à prolactine hypertrophiées, chez le Rat mâle cette fois. En outre, cette étude a révélé l'existence de cellules gonadotropes pauvres en granulations (8).

Outre les douze greffons précédemment étudiés, nous disposons à présent de huit nouveaux transplants hypophysaires, toujours pratiqués chez le Rat mâle de souche Wistar. Il s'agit de greffons sous la thyroïde, sous la capsule du rein et d'un greffon dans le testicule. Les hypophyses greffées proviennent non seulement d'animaux mâles, mais aussi de femelles de la même nichée que les animaux recevant la greffe.

Ces greffes, fixées au Bouin-Hollande-sublimé, ont été soumises aux techniques de coloration décrites récemment (9) et qui ont permis à deux d'entre nous de différencier le mieux les divers types cellulaires de l'hypophyse du Rat :

— le trichrome d'Herlant au bleu d'Alizarine acide, qui est la méthode de choix pour identifier les cellules « epsilon » (responsables de la sécrétion de la prolactine) (10);

— le bleu Alcian-PAS. Cette dernière technique permet une distinction particulièrement précise entre éléments thyrotropes et gonadotropes, même lorsqu'ils sont peu développés. En outre, elle permet de caractériser les deux catégories de cellules gonadotropes (11), (12).

L'image histologique des greffes ne varie guère en fonction de la durée de survie des animaux étudiés (tous ont été sacrifiés quatre mois au moins après la greffe).

La majeure partie des greffons est constituée de cellules « epsilon ». Ces éléments sont peu granuleux. Cependant quelques grains érythrosinophiles ont permis de les identifier de façon certaine. Comme il a été décrit précédemment, ils présentent tous les signes histologiques d'une vive activité fonctionnelle : cytoplasme abondant, ergastoplasme et appareil de Golgi très développés. Par contre, les éléments « alpha » ne sont qu'exceptionnellement représentés. Nous en avons retrouvé quelques-uns, de taille extrêmement réduite, dans un greffon juxtathyroïdien, six mois après la transplantation.

Les cellules « delta » (thyrotropes) ne sont guère mieux représentées : elles ont été fréquemment identifiées, mais sous forme de très petits éléments au cytoplasme réduit. Leur aspect histologique concorde donc avec l'activité thyréotrope souvent très faible des greffés, suffisante cependant pour stimuler les vésicules thyroïdiennes à proximité immédiate du greffon hypophysaire [2].

L'étude des cellules gonadotropes a particulièrement retenu notre attention. Elles sont présentes dans tous les greffons, mais leur développement varie d'une greffe à l'autre. Ceci concorde avec l'activité gonadotrope, parfois presque aussi importante que normalement, mais parfois beaucoup moindre, manifestée par les greffons. Nous avons observé dans tous les cas, des éléments « bêta » (responsables de la sécrétion de FSH). Il existe un parallélisme remarquable entre l'importance de leur développement et l'existence, chez les porte-greffes, d'une activité gonadotrope bien conservée. Chez les animaux, dont les testicules sont volumineux et contiennent des spermatozoïdes, les cellules « bêta » sont nombreuses; leur taille est presque aussi importante que dans l'hypophyse *in situ*; leur appareil de Golgi est très développé. Par contre, leurs granulations sont peu abondantes. Chez ces mêmes animaux dont la fonction gonadotrope est respectée, on retrouve quelques cellules « gamma » (sécrétant LH). Elles sont toujours rares et de petite taille, et ne sont pas identifiables chez les animaux dont les testicules et les vésicules séminales étaient moins développées.

Le cas du seul greffon intratesticulaire est particulièrement significatif. Ce greffon n'a guère manifesté d'activité gonadotrope, même de voisinage. L'implantation de l'hypophyse avait été réalisée trois mois après l'hypophysectomie. Un testicule, prélevé à ce moment, pesait 140 mg. Quatre mois plus tard, au moment du sacrifice de l'animal, le testicule restant, qui contenait le greffon, ne pesait que 235 mg. La greffe était cependant vascularisée et en bon état. Aucune cellule « gamma » n'y a été observée. Les cellules « bêta » étaient rares et très réduites.

Au contraire, chez un animal de même nichée, hypophysectomisé et greffé les mêmes jours que le précédent, sacrifié après le même délai, mais chez lequel la greffe a été pratiquée sous la capsule du rein, le testicule restant prélevé à l'autopsie pèse 813 mg et produit de nombreux spermatozoïdes, tandis que le premier testicule prélevé, trois mois après l'hypophysectomie et au moment de la greffe d'hypophyse pesait 215 mg, sans trace de spermatozoïde. Les éléments « bêta » sont cette fois très développés; on relève en outre quelques cellules « gamma ».

Cette observation de greffe intratesticulaire semblerait en contradiction avec celles d'Aron et Petrovic [13]. Notons cependant que la greffe a été pratiquée, chez nous, trois mois après l'hypophysectomie, dans un testicule déjà atrophié; tandis que celles de ces auteurs ont été pratiquées avant l'hypophysectomie.

Le lobe intermédiaire a été retrouvé dans trois greffons, sous la capsule de rein, après une survie de quatre mois. Les cellules qui le constituent paraissent hypertrophiées. Elles restent modérément cyanophiles, PAS-positives et colorables par le bleu Alcian.

Aucune différence n'a été observée jusqu'à présent, dans la cytologie et la fonction des greffons, selon le sexe de l'hypophyse transplantée.

La présence de cellules « bêta » d'aspect actif, bien que peu granuleuses, explique fort bien le maintien d'un volume testiculaire appréciable et d'une spermatogenèse normale, chez la plupart des rats greffés.

Le développement de l'interstitielle du testicule, de la prostate et des vésicules séminales, reste plus délicat à interpréter. Certes, chez les animaux présentant de tels caractères, et chez eux seuls, il existe un certain développement des cellules « gamma ». Mais ces éléments sont peu abondants et peu développés. Il est donc possible qu'il faille faire appel en outre aux expériences de Segaloff, Steelman et Flores [14], qui démontrent que la prolactine renforce l'action de la gonadotrophine LH, pour expliquer le maintien de cette dernière activité chez les animaux porteurs de greffons hypophysaires.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. Courrier, *Archives de Biologie*, 67, 1956, p. 461.
(2) R. Courrier, *Acta Physiol. Pharmacol. neerland.*, 6, 1957, p. 641.
(3) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.
(4) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2449.
(5) J. W. Everett, *Endocrinol.*, 54, 1954, p. 685.
(6) J. W. Everett, *Endocrinol.*, 58, 1956, p. 786.
(7) A. E. Sanders et E. G. Rennels, *Z. Zellforsch.*, 49, 1959, p. 263.
(8) M. Herlant, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1770.
(9) M. Herlant, *Bull. Microsc. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
(10) M. Herlant et J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
(11) J. L. Pasteels, *Ann. d'Endocr.* (sous presse).
(12) M. Herlant et J. L. Pasteels (sous presse).
(13) M. Aron et A. Petrovic, *Arch. d'anat. Micr. et de Morph. Exp.*, 48, 1959, p. 179.
(14) A. Segaloff, S. Steelman et A. Flores, *Endocr.*, 59, 1956, p. 233.

(*Collège de France et Faculté de Médecine de Bruxelles.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Remarques sur la division des fonctions abéliennes.* Note (*) de M. **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Identification de certains groupes arithmétiques introduits par divers auteurs; définition d'une application qui intervient dans la comparaison de la division par n et par n^2.

1. Soient A une variété abélienne définie sur un corps k de caractéristique o, et A_k le groupe des points de A définis sur k. Soit μ une isogénie de A sur elle-même, définie sur k. La forme faible du théorème de Mordell-Weil affirme que le groupe $A_k/\mu A_k$ est fini si k est un corps de nombres algébriques. Pour le démontrer, on plonge généralement ce groupe dans un groupe plus commode à manier; chez Weil ([1]), un produit de groupes de la forme k^*/k^{*m}; chez Roquette ([2]), le groupe $H^2_{sym}(A_\mu, k^*)$ des 2-classes de cohomologie symétriques du noyau A_μ de μ, opérant trivialement sur le groupe multiplicatif; Cassels ([3]) utilise certains groupes d'applications qui seront définis plus loin; Lang-Tate ([4]) déduisent de la suite exacte

$$o \to A_\mu \to A \to \mu A \to o$$

la suite exacte suivante :

$$(1) \qquad o \to A_k/\mu A_k \to H^1(k, A_\mu) \to H^1(k, A)_\mu \to o,$$

où les groupes de cohomologie proviennent des cochaînes de type fini du groupe de Galois G de la clôture algébrique $\bar{k}$ de k, opérant sur les points de A.

A la différence des autres auteurs, Lang-Tate ne font pas l'hypothèse que chaque point de A_μ est rationnel sur k. On remarque ici que, sous cette hypothèse, les diverses constructions précédentes sont en fait identiques.

2. On sait (Lang-Tate, proposition 4) que le groupe de Châtelet $H^1(k, A)$ s'identifie au groupe des classes d'espaces homogènes principaux sur A, définis sur k. Chaque tel espace admet une bijection (birationnelle biholomorphe) u sur A, définie sur $\bar{k}$, et possédant la propriété :

(T) Pour tout $\sigma \in G$, $u^\sigma \circ u^{-1}$ est une translation de A.

Considérons entre bijections possédant la propriété (T), la relation d'équivalence $u_1 \sim u_2$ définie par l'existence d'une bijection f définie sur k telle que $u_2 \circ f \circ u_1$ soit une translation de A.

Proposition 1. — *Les classes suivant la relation* $\sim$ *des bijections possédant la propriété* (T) *correspondent biunivoquement aux éléments de* $H^1(k, A)$.

La condition (T) est réalisée pour les bijections u telles que $\mu \circ u$ soit définie sur k. Entre ces bijections, on peut introduire la relation d'équivalence $u_1 \underset{\mu}{\sim} u_2$ définie par l'existence d'une bijection f définie sur k telle que $\mu \circ u_1 = \mu \circ u_2 \circ f$.

Proposition 2. — *Les trois groupes de la suite* (1) *s'identifient à des groupes de classes des bijections u telles que* $\mu \circ u$ *soit défini sur k. Le premier est le groupe des classes suivant* $\underset{\mu}{\sim}$ *des* $u \sim 1$, *le second celui des classes suivant* $\underset{\mu}{\sim}$, *et le troisième celui des classes suivant* $\sim$.

Le second groupe est celui des « μ-coverings » de Cassels.

3. Supposons dans ce paragraphe le corps k agrandi jusqu'à rendre rationnels les points de A_μ et à contenir assez de racines de l'unité (cette dernière condition pouvant être remplacée par la rationalité des points du noyau de la transposée de μ). Soit $\hat{A}_\mu$ le groupe des caractères de A_μ, et (ψ_σ) un cocycle de $H^1(k, \hat{A}_\mu)$. Pour tout x de A_μ, $(\psi_\sigma(x))$ est un cocycle de $H^1(G, \bar{k}^\star)$, donc dégénéré et de la forme $\theta(x)^{\sigma-1}$. En composant avec le passage au quotient $\bar{k}^\star/k^\star$, on obtient un homomorphisme de A_μ dans $\bar{k}^\star/k^\star$ (« classe d'invariance » de Cassels) et réciproquement. Si l'on pose

$$c(x, y) = \frac{\theta(x+y)}{\theta(x)\,\theta(y)}, \tag{2}$$

$c(x, y)$ est dans $k^\star$ et définit un 2-cocycle symétrique de A_μ opérant trivialement dans $k^\star$ [« abelsche Faktorklassensystem » de Hasse ([5])], ou encore une algèbre commutative sur k, dont le groupe des automorphismes s'identifie à $\hat{A}_\mu$. Inversement, un corps de décomposition d'une telle algèbre fournit une décomposition de $c(x, y)$ sous la forme (2).

Proposition 3. — *Si le corps k rend rationnels les points de la division de* 0 *par* μ *et par sa transposée, le groupe* $H^1(k, \hat{A}_\mu)$ *s'identifie canoniquement au groupe* $\mathrm{Hom}(A_\mu, \bar{k}^\star/k^\star)$ *et au groupe* $H^2_{\mathrm{sym}}(A_\mu, k^\star)$ *des classes d'algèbres de Hasse sur k dont* $\hat{A}_\mu$ *est le groupe des automorphismes.*

La décomposition de A_μ en groupes cycliques donne alors les fonctions de Weil.

4. Soient ν et μ deux isogénies de A sur A. La suite exacte

$$0 \to A_\mu \to A_{\nu\mu} \underset{\mu}{\to} A_\nu \to 0$$

implique, d'après Lang-Tate, une suite exacte de cohomologie, qu'on peut insérer dans le diagramme commutatif suivant, où les lignes et les colonnes sont exactes :

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & 0 & & 0 & & 0 & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
0 & \rightarrow & A_k/\mu A_k & \rightarrow & A_k/\nu\mu A_k & \rightarrow & A_k/\nu A_k & \rightarrow & 0 \\
 & \nearrow & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
A_\nu \cap A_k & \rightarrow & H^1(k, A_\mu) & \rightarrow & H^1(k, A_{\nu\mu}) & \underset{\mu}{\rightarrow} & H^1(k, A_\nu) & \rightarrow & H^2(k, A_\mu) \\
\downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \nearrow & \\
0 & \rightarrow & H^1(k, A)_\mu & \rightarrow & H^1(k, A)_{\nu\mu} & \rightarrow & H^1(k, A)_\nu & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & 0 & & 0 & & 0 & &
\end{array}
$$

Les propriétés de ce diagramme rendent évidente l'existence d'une fonction qui « mesure » en quoi un élément β de $H^1(k, A_{\nu\mu})$, tel que $\mu(\beta)$ soit dans l'image de $A_k/\nu A_k$, s'écarte de l'image de $A_k/\nu\mu A_k$. Une telle fonction, avec une définition assez compliquée, joue un rôle essentiel dans les travaux de Cassels sur la comparaison de la division par ν et par ν^2 sur une courbe de genre 1.

Ici, un élément β tel que $\mu(\beta)$ soit dans l'image de $A_k/\nu A_k$ donne 0 dans $H^1(k, A)_\nu$, donc induit un élément de $H^1(k, A)_{\nu\mu}$ qui appartient en réalité à $H^1(k, A)_\mu$, et qu'on note $\Sigma(\beta)$.

Proposition 4. — *Σ est un homomorphisme dans $H^1(k, A)_\mu$ de la partie de $H^1(k, A)_{\mu\nu}$ dont l'image dans $H^1(k, A_\nu)$ est contenue dans l'image de $A_k/\nu A_k$; il est nul sur l'image de $A_k/\nu\mu A_k$.*

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) *Acta Math.*, 52, 1928, p. 281-315.

(2) J. Crelle, 197, 1957, p. 49-67.

(3) J. Crelle, 202, 1959, p. 52-99 et 203, 1960, p. 174-208.

(4) *Amer. J.*, 80, 1958, p. 659-684.

(5) *Math. Nachr.*, 1, 1948, p. 40-61.

(13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

ARITHMÉTIQUE. — *Fraction génératrice d'un système diophantien linéaire homothétique* (1). Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre N de solutions d'un tel système rationnel, de paramètre n, est le coefficient de t^n dans le développement d'une fraction rationnelle. On calcule N, même pour un système mixte, par une relation de récurrence immédiate.

Définition et notations. — i_n, p_n sont les nombres de points entiers du réseau associé R_n situés dans ou sur un polyèdre k-dimensionnel P. $i_n + p_n = j_n$ (i_1, j_1, p_1 s'écrivent i, j, p). P est supposé de genre topologique zéro. Si les dénominateurs des sommets de P sont $a, b, \ldots, m$, nous dirons que sa *caractéristique* est $(a, b, \ldots, m)$.

Théorème 1. — *Pour tout polygone entier*

$$p_{n+2} - 2p_{n+1} + p_n = 0, \qquad \frac{pt}{(1-t)^2} = p_1 t + \ldots + p_n t^n + \ldots.$$

$$i_{n+3} - 3i_{n+2} + 3i_{n+1} - i_n = 0, \qquad j_{n+3} - 3j_{n+2} + 3j_{n+1} - j_n = 0,$$

$$\frac{1 + (i-3)t + jt^2}{(1-t)^3} = 1 + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots.$$

$$\frac{1 + (j-3)t + it^2}{(1-t)^3} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots.$$

On le déduit facilement de $p_n = nl$,

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2} n + 1, \qquad j_n = Sn^2 + \frac{l}{2} n + 1 \quad [22].$$

Théorème 2. — *Pour tout polyèdre entier à trois dimensions*

$$p_{n+3} - 3p_{n+2} + 3p_{n+1} - p_n = 0, \qquad i_{n+4} - 4i_{n+3} + 6i_{n+2} - 4i_{n+1} + i_n = 0,$$

$$j_{n+4} - 4j_{n+3} + 6j_{n+2} - 4j_{n+1} + j_n = 0,$$

$$\frac{2 + (p-6)t + pt^2}{(1-t)^3} = 2 + p_1 t + \ldots + p_n t^n + \ldots,$$

$$\frac{-1 + (i-4)t + (j_2 - 4j)t^2 + jt^3}{(1-t)^4} = -1 + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots.$$

$$\frac{1 + (j-4)t + (i_2 - 4i)t^2 + it^3}{(1-t)^4} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots.$$

Déduit sans difficulté de $p_n = n^2(p-2) + 2$,

$$i_n = Vn^3 - \frac{S}{2} n^2 + \Delta n - 1, \qquad j_n = Vn^3 + \frac{S}{2} n^2 + \Delta n + 1 \quad [22].$$

Théorème 3 (conjecture si $K > 3$). — *Pour tout polyèdre entier k-dimensionnel*

$$(p-1)^{(k)} = 0, \qquad (i-1)^{(k+1)} = 0, \qquad (j-1)^{(k+1)} = 0$$

la puissance symbolique signifiant qu'il faut remplacer i^α, j^α, p^α *par* $i_{n+\alpha}$, $j_{n+\alpha}$, $p_{n+\alpha}$), *et*

$$\frac{f(t)}{(1-t)^{k-1}} = (-1)^k + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots, \qquad \frac{g(t)}{(1-t)^{k-1}} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots,$$

$$\frac{h(t)}{(1-t)^k} = \varepsilon + p_1 t + \ldots + p_n t^n + \ldots,$$

où $\varepsilon = 0$ *ou* 2, *suivant que* k *est pair ou impair, et où les polynomes des numérateurs ont pour terme de plus haut degré respectivement* jt^k, it^k *et* pt^{k-1}.

Théorème 4 (conséquence de l'hypothèse H de [23]). — *Pour un simplexe rationnel à* k *dimensions, de caractéristique* $(a_1, a_2, \ldots, a_{k+1})$,

$$\frac{f(t)}{\Pi(1-t^{a_r})} = (-1)^k + i_1 t + \ldots + i_n t^n + \ldots, \qquad \frac{g(t)}{\Pi(1-t^{a_r})} = 1 + j_1 t + \ldots + j_n t^n + \ldots,$$

où les numérateurs $f(t)$, $g(t)$ *sont des polynomes de degré inférieur à celui du dénominateur. Il en résulte une formule de récurrence, la même pour* i_n *et* j_n.

Si $\Pi(1-t^{a_r}) = 1 + \alpha_1 t + \ldots + \alpha_s t^s$, *elle s'écrit*

$$i_n + \alpha_1 i_{n-1} + \ldots + \alpha_s i_{n-s} = 0.$$

Si le réseau a juste k *dimensions, on simplifie* $\Pi(1-t^{a_r})$ *de manière que tout facteur* $1-\alpha t$ (α *réel ou complexe*), *autre que* $1-t$, *y figure à la puissance* k *au plus.*

Les produits caractéristiques $\varpi(t)$ *et* $\pi(t)$ *d'un polyèdre rationnel* P de k dimensions et de caractéristique $(a_1, a_2, \ldots, a_m)$. — $\varpi(t)$ est le produit $\pi_1(t) = (1-t^{a_1})(1-t^{a_2})\ldots(1-t^{a_m})$, simplifié de manière que tout facteur $1-\alpha t$ y figure à la puissance k au plus. Si le réseau R dans lequel P est plongé à plus de k dimensions, $\pi(t)$ est $\pi_1(t)$, simplifié de manière que tout facteur $1-\alpha t$ y figure à la puissance $k+1$ au plus. Si R et P ont mêmes dimensions, $\pi(t)$ est $\pi_1(t)$, simplifié de manière que $1-t$ y figure à la puissance $k+1$ et tout autre facteur $1-\alpha t$ à la puissance k au plus.

Du théorème 4, dont le théorème 3 est un cas particulier, on déduit :

Théorème 5 (conjecture) [2]. — *Si* $\varpi(t)$, $\pi(t)$ *sont les produits caractéristiques d'un polyèdre rationnel* P,

$$\frac{f(t)}{\varpi(t)} = \sum_0^\infty i_n t^n, \qquad \frac{g(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty j_n t^n, \qquad \frac{h(t)}{\varpi(t)} = \sum_0^\infty p_n t^n \quad [3],$$

où le numérateur $f(t)$, $g(t)$ *ou* $h(t)$ *est un polynome de degré inférieur à celui du dénominateur correspondant. Il en résulte deux formules de récurrence, l'une pour* p_n, *l'autre valable à la fois pour* i_n *et* j_n. *Par convention* $j_0 = 1$, $i_0 = (-1)^k$ *et donc* $p_0 = 0$ *ou* 2, *suivant que le nombre* k *des dimensions de* P *est pair ou impair.*

Ex. 1. — Points entiers intérieurs au quadrilatère concave

$$(0, 0)\,(n, 0)\left(\frac{n}{2}, \frac{n}{3}\right)(0, n).$$

Comme $\pi(t) = (1 - t)^2 (1 - t^6)$,

$$\underline{i_n - 2i_{n-1} + i_{n-2} - i_{n-6} + 2i_{n-7} - i_{n-8} = 0.}$$

Pour $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ on compte $i_n = 0, 0, 1, 3, 6, 9, 13$; donc

$$f(t) = \pi(t)(1 + t^3 + 3t^4 + 6t^5 + 9t^6 + 13t^7 + \ldots).$$

D'où

$$\underline{f(t) = 1 - 2t + t^2 + t^3 + t^4 + t^5 - t^6 + 3t^7.}$$

Ex. 2. — Points entiers périphériques du tétraèdre

$$\left(\frac{5n}{4}, 0, 0\right)\left(n, \frac{3n}{2}, 0\right)\left(0, \frac{n}{2}, 0\right)\left(0, 0, \frac{n}{2}\right). \qquad \pi(t) = (1 - t^2)^2(1 - t^4).$$

Donc $\underline{p_n = 2p_{n-2} - 2p_{n-6} + p_{n-8}}$. Or pour n de 0 à 7, $p_n = 2, 1, 7, 8, 22, 23, 47, 43$.

Théorème 6 (conjecture). — *Soit* $\pi(t)$ *le produit caractéristique du domaine primitif à k dimensions d'un système diophantien rationnel linéaire homothétique, de paramètre n. Le nombre* N_n *de ses solutions entières satisfait à*

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty N_n t^n.$$

où $f(t)$ *est un polynome de degré inférieur à celui de* $\pi(t)$. *Il en résulte une formule de récurrence, la même pour les systèmes strict, large ou mixte correspondants*

$$N_0 = 1 - a_0 + a_1 - a_2 + \ldots + (-1)^k a_{k-1} \quad (^4) \qquad (N_0 \text{ ne compte pas de solutions}).$$

où a_α *est le nombre d'éléments périphériques à* α *dimensions, qui satisfont au moins une des inéquations strictes du système.*

Ainsi *pour un domaine polygonal* $N_0 = 1 - s + c$ (c, s = nombres de côtés et de sommets portés par au moins une droite provenant d'une inéquation stricte).

Ex. 3 : $\quad 7X + 2Y + 6Z \leq 9n, \quad 3Z \leq X + 2Y \leq 3n, \quad X \leq n.$

Domaine triangulaire (1, 2, 3); $\pi = (1 - t)(1 - t^2)(1 - t^3)$. Pour n de 0 à 5, $N = 1, 1, 2, 3, 4, 5$. D'où $\underline{f(t) = 1}$.

Ex. 4 (mixte) : $\quad 6X + 6Y + 3Z + T \leq 3n, \quad X, Y, Z, T > 0.$

Domaine simplexe (1, 1, 1, 2, 2); $\pi = (1 - t)^3 (1 - t^2)^2$. Pour n de 0 à 6, $N = 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3$. D'où $\underline{f(t) = 3t^6}$ et

$$N = \frac{1}{32}[n^4 - 10n^3 + 32n^2 + (6\varepsilon_2 - 38)n + 15(1 - \varepsilon_2)].$$

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Suite des Notes [29], [23] et [22], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3934 248, 1959, p. 1282 et 248, 1959, p. 1096.

(2) Contrôlé par 30 exemples en calculant i_s, i_{s+1} par récurrence et par décompte.

(3) Soient s, s' les degrés de $\pi(t)$, $\pi(t)$. Les coefficients de t^{s-1} dans $f(t)$, $g(t)$, de $t^{s'-1}$ dans $h(t)$ sont j, i, p, au signe près éventuellement. f, g, h sont liés par $[g(t)-f(t)]/\pi(t)=h(t)/\pi(t)$.

(4) Donc si le système est large, $N_0 = 1$; s'il est strict, $N_0 = (-1)^k$(on retrouve j_0, i_0 du théorème 5). La nullité du coefficient de t^s dans $f(t)$ donnerait aussi N_0.

ALGÈBRE. — *Sur les mesures engendrées par certaines classes de fonctions croissantes dans un σ-anneau pseudo-topologique.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Application de résultats contenus dans une Note précédente [1] à l'obtention de théorèmes incluant des théorèmes classiques de génération de mesures dans un espace topologique et dans un espace sans topologie.

1. Lemmes fondamentaux pour les applications. — Dans ce paragraphe 1, $\mathcal{E}$ désigne une partie de $\mathcal{R}$ stable pour $\vee$ et contenant O; λ est une fonction définie sur $\mathcal{E}$ croissante, nulle en O et satisfaisant à (E 2) et (E 3).

Lemme 2. — *Si $\mathcal{E}$ est λ-riche et si $\mathcal{E} \subset \mathcal{F}$, λ est $\mathcal{E}$-régulière.*

Lemme 3. — *Soit $\mathcal{C} \subset \mathcal{F}$ tel que pour tout $(C_1, C_2) \in \mathcal{C} \times \mathcal{C}$ tel que $C_1 \wedge C_2 = \emptyset$, existe $(O_1, O_2) \in \mathcal{O} \times \mathcal{O}$ tel que $O_1 < C_1$, $O_2 > C_2$, $O_1 \wedge O_2 = \emptyset$. Supposons que $\mathcal{E}$ soit λ-riche et vérifie l'hypothèse de $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-densité (cf.* th. 3). *Alors si λ est $(\mathcal{C}, \mathcal{O})$-approximable, λ est $\mathcal{C}$-régulière.*

Lemme 4. — *Soit $\mathcal{H} \subset \mathcal{F}$. Si λ est finie et satisfait en outre à la condition suivante (de type Jordanien) : (J) Quels que soient $A \in \mathcal{E}$ et $\varepsilon > 0$, il existe $(F, O, G, E) \in \mathcal{F} \times \mathcal{O} \times \mathcal{O} \times \mathcal{E}$ tel que $O < A < F$, $F - O \times G < E$, $\lambda(E) < \varepsilon$ et $F - F \wedge G \in \mathcal{H}$, alors :*

a. λ est $(\mathcal{H}, \mathcal{O})$-approximable;

b. Si $\mathcal{E}$ est λ-riche, λ est $\mathcal{H}$-régulière.

Définition 7. — *Un ensemble $\mathcal{C}$ de somas sera appelé classe $\wedge$-compacte si toute famille dénombrable extraite de $\mathcal{C}$ et dont l'intersection est vide contient une sous-famille finie dont l'intersection est vide* [2].

Définition 8. — *Un soma A est dit $\vee$-compact pour la pseudo-topologie donnée sur $\mathcal{R}$ si tout recouvrement ouvert dénombrable de A contient un recouvrement fini.*

Lemme 5. — *Si $\mathcal{E}$ est λ-riche et si λ est $\mathcal{H}$-régulière la condition (Ω) est vérifiée dans chacun des cas suivants :*

5 *a. Les somas de $\mathcal{H}$ sont $\vee$-compacts* [3].

5 *b. $\mathcal{H}$ est stable pour $\wedge$, et les axiomes (r) et (δ) suivants sont vérifiés :*

(r) Quel que soit le recouvrement ouvert dénombrable $\mathcal{G}$ d'un $H \in \mathcal{H}$ il existe un recouvrement dénombrable et $\mathcal{G}$-fin de H par des ouverts $\{O_n\}$ vérifiant : $H - H \wedge O_n \in \mathcal{H}$.

(δ) Pour toute suite croissante $\{H_n\}$, $H_n \in \mathcal{H}$ la relation $\bigwedge_n H_n = \emptyset$ entraîne $\lim_n \lambda^*(H_n) = 0$.

5 *c. $\mathcal{H}$ est une classe $\wedge$-compacte, stable pour $\wedge$, et (r) est vrai.*

2. Cas d'un espace topologique. — Dans ce paragraphe 2, $\mathcal{R}$ est constitué par l'ensemble des parties d'un espace topologique T. La pseudo-topologie sur $\mathcal{R}$ est la topologie de T; $\mathcal{K}$ désigne l'ensemble des compacts et $\mathcal{Q}$ l'ensemble des quasi-compacts fermés.

Lemme 6. — *Soit $\mathcal{C}$ un ensemble de compacts (resp. G_δ compacts) dans* T, *possédant la propriété suivante : quel que soit le compact (resp. le G_δ compact)* $K \subset C \in \mathcal{C}$, *et quel que soit le voisinage ouvert* U *de* K, *il existe* $C' \in \mathcal{C}$ *tel que* $K \subset C' \subset C \cap U$. *Alors $\mathcal{C}$ est riche au sens de G. Choquet, pour la topologie de* T [4].

Ce lemme joint aux lemmes 2 et 5 *a* et aux théorèmes 1 et 2 donne :

Théorème 6 [5]. — *Soit $\mathcal{C}$ un ensemble de compacts dans* T *supposé de Hausdorff, stable pour* U *et satisfaisant aux hypothèses du lemme* 6. *Si* λ *est une fonction définie sur $\mathcal{C}$, croissante, simplement additive et simplement sous-additive la fonction* λ^* *est une fonction-mesure sur* $\mathcal{R}$, *dont la restriction au σ-anneau booléen des ensembles λ-mesurables est une mesure carathéodorienne ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)-adaptée.*

Les théorèmes 2 et 3 donnent en vertu des lemmes 3, 5 *a* et 6.

Théorème 7 [6]. — *Soit $\mathcal{C}$ un ensemble de compacts dans* T *supposé de Hausdorff, vérifiant les hypothèses du lemme* 6. *Soit* $\mathcal{E} \subset \mathcal{R}$, *stable pour* $\cup$, *contenant* $\emptyset$. *Si* λ *est une fonction définie sur* $\mathcal{E}$, *croissante, finie, simplement additive, simplement sous-additive, ($\mathcal{C}$, $\mathcal{O}$)-approximable,* λ *est prolongeable en une mesure carathéodorienne ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)-adaptée. Si* $\mathcal{E}$ *vérifie l'hypothèse de densité relativement à ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$), le prolongement de* λ *en une mesure carathéodorienne ($\mathcal{K}$, $\mathcal{O}$)-adaptée est unique.*

Dans le cas où T n'est plus de Hausdorff, les théorèmes 2 et 3 permettent d'obtenir avec l'aide des lemmes 4 et 5 *a* [7] :

Théorème 8. — *Soit un ensemble* $\mathcal{E}$ *de parties d'un espace topologique quelconque* T. *On suppose* $\mathcal{E}$ *stable pour* $\cup$, *et contenant* $\emptyset$. *On suppose en outre que quel que soit* $E \in \mathcal{E}$, *une base de la topologie du sous-espace* E *est contenue dans* $\mathcal{E}$. *Soit* $\mathcal{C} \subset \mathcal{Q}$; λ *est une fonction définie sur* $\mathcal{E}$, *finie, croissante, simplement additive, simplement sous-additive et vérifiant l'hypothèse* (J) *du lemme* 4 *relativement à* $\mathcal{C}$. *Alors* λ *se prolonge en une mesure carathéodorienne ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)-adaptée dont la restriction au σ-anneau booléen* $\mathcal{S}(\mathcal{E})$ *engendré par* $\mathcal{E}$ *est l'unique prolongement de* λ *en une mesure sur* $\mathcal{S}(\mathcal{E})$. *Si* $\mathcal{E}$ *vérifie en outre l'hypothèse de ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)-densité,* λ *se prolonge de façon unique en une mesure carathéodorienne ($\mathcal{Q}$, $\mathcal{O}$)-adaptée.*

3. Utilisation d'une pseudo-topologie extraite d'une topologie. — Si de l'ensemble des ouverts (resp. des fermés) d'un espace topologique T on extrait un σ-treillis $\mathcal{O}$ (resp. δ-treillis $\mathcal{F}$) de telle sorte que ($\mathcal{O}$, $\mathcal{F}$) définisse une pseudo-topologie sur le σ-treillis booléen $\mathcal{R}$ des parties de T $\mathcal{O}$-bornées, ($\mathcal{O}$, $\mathcal{F}$) est dite pseudo-topologie extraite de la topologie de T. (Exemple : $\mathcal{O}$ et $\mathcal{F}$ ouverts et fermés de Baire dans un espace loca-

lement compact. L'extraction de pseudo-topologies permet, grâce aux théorèmes 1 à 6 de multiplier les résultats de caractère particulier. L'exemple suivant peut en être donné : si $\mathcal{G}$ est un treillis d'ouverts relativement quasi compacts dans T, tel que $O_1, O_2 \in \mathcal{G} \times \mathcal{G}$ entraîne $O_1 \cap \complement \bar{O}_2 \in \mathcal{G}$, $\mathcal{H}$ désignant l'ensemble des adhérences dans T des éléments de $\mathcal{G}$, $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{\mathcal{G}_\sigma})$ est une pseudo-topologie sur l'ensemble des parties $\mathcal{G}_\sigma$-bornées de T. On obtient ainsi directement à partir des théorèmes 2 et 3 un résultat de M. Zamansky [8].

4. Cas d'un espace sans topologie. — Les lemmes 2 à 5 permettent d'obtenir directement à partir des théorèmes 2 et 5 des résultats faisant intervenir explicitement une pseudo-topologie, comme un théorème de O. Haupt et C. Pauc [9], ou des résultats faisant intervenir implicitement des pseudo-topologies par l'intermédiaire d'hypothèses d'approximation [10], [11].

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 491.

(2) *Cf.* la notion de classe compacte de E. Marczewski, *Fund. Math.*, 40, 1953, p. 113-124.

(3) *Cf.* th. 28.1 de G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 218.

(4) *Cf.* G. Choquet, *Theory of capacities*, p. 182.

(5) *Cf.* Halmos, *Measure Theory*, New-York, 1950, p. 234.

(6) *Cf.* N. Bourbaki, *Intégration*, Hermann, Paris, chap. III-IV, p. 165.

(7) Ce résultat contient un résultat de O. Haupt et C. Pauc, *Akad. d. Wiss. u. Literatur, Abh. d. math. naturw. Kl.*, 7, 1955, p. 187-218.

(8) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2882 et 3009.

(9) *J. Math. pures et appl.*, 38, 1959, p. 214-234.

(10) J. R. Choksi, *J. London Math. Soc.*, 33, 1958, p. 387-398.

(11) *Ibid.*, voir la définition d'un « S-content », p. 397.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes différentiels non linéaires*. Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Par une nouvelle majoration *a priori* [(2) ci-après], portant sur la dérivée par rapport au temps à valeurs dans des espaces de distributions — distributions dont l'ordre croît avec la dimension — on obtient un théorème d'existence de solutions faibles d'une certaine famille d'équations non linéaires.

1. Soient V et H deux espaces de Hilbert, sur R [1], $V \subset H$, avec

(I) l'injection de V dans H est compacte;

(f, g) (resp. $((u, v))$) désigne le produit scalaire dans H (resp. V); $|f| = (f, f)^{1/2}$, $\|u\| = ((u, u))^{1/2}$. Pour chaque $t \in [0, T]$, on donne $a(t; u, v)$ forme bilinéaire continue sur $V \times V$, avec

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} t \to a(t; u, v) \text{ est mesurable}, \quad |a(t; u, v)| \leq M \|u\| . \|v\|, \quad u, v \in V, \\ a(t; v, v) \geq \alpha \|v\|^2, \quad \alpha > 0, \quad v \in V. \end{cases}$$

Soit $\mathcal{V}$ un sous-espace (sans topologie) de V, $\mathcal{V}$ dense dans V, V dense dans H. Pour $t \in [0, T]$, $u, u_1 \in V$, $v \in \mathcal{V}$, on donne $b(t; u, v; u_1)$, la dépendance en u, v étant bilinéaire, celle en u_1 étant en général non linéaire. Soient $V^{1-\theta} H^{\theta}$ les espaces intermédiaires entre V et H [2]. L'hypothèse essentielle est

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} \text{on peut trouver sur } \mathcal{V} \text{ une norme pré-hilbertienne } |||v|||, \text{ avec } |||v||| \geq c_1 \|v\|, \\ c_1 > 0, \text{ et un nombre } \theta \in]0, 1[, \text{ tels que } |b(t; u, v; u)| \leq c_2 |||v||| . \|u\|^{\beta}_{1-\theta} |u|^{\gamma}, \\ u \in V, v \in \mathcal{V}, \text{ où } 2 \leq \beta < \dfrac{2}{1-\theta}, \gamma \geq 0. \end{cases}$$

Si W désigne le complété de $\mathcal{V}$ pour $|||v|||$, on a $\mathcal{V} \subset W \subset V \subset H$; on peut prolonger $b(t; u, v; u)$ pour $v \in W$; on suppose

$$\text{(IV)} \quad b(t; v, v; v) = 0 \quad \text{pour tout } v \in W \quad (^3).$$

Désignant par $L^p(0, T; X)$ [resp. $C(0, T; X)$], l'espace des (classes de) fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur $(0, T)$ (resp. continues sur $[0, T]$) à valeurs dans un espace de Banach X, on suppose enfin

$$\text{(V)} \quad \begin{cases} \text{si } u_m \to u \text{ dans } L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H) \text{ faible, et dans } L^\beta(0, T; V^{1-\theta} H^\theta) \text{ fort, on} \\ \text{peut extraire une suite } u_{m_\nu} \text{ telle que} \\ \displaystyle\int_0^T b(t; u_{m_\nu}(t), \varphi(t); u_{m_\nu}(t))\, dt \to \int_0^T b(t; u(t), \varphi(t); u(t))\, dt \\ \text{pour } \varphi \text{ fixée dans } C(0, T; W). \end{cases}$$

Théorème. — *Moyennant* (I)...(V), *il existe* $u \in L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H)$ *vérifiant*

$$(1) \quad \int_0^T \{ a(t; u(t), \varphi(t)) - (u(t), \varphi'(t)) + b(t; u(t), \varphi(t); u(t)) \}\, dt = \int_0^T (f(t), \varphi(t))\, dt + (u_0, \varphi(0))$$

pour toute fonction $\varphi \in L^2(0, T; V)$, *avec* $\varphi' = d\varphi/dt \in L^2(0, T; H)$, $\varphi(T) = 0$, *et* $\varphi \in C(0, T; W)$.

En outre, toute solution de (1) *vérifie*

$$(2) \qquad \frac{du}{dt} \in L^{\inf(\chi, 2)}(0, T; W'), \qquad \chi = \frac{2}{\beta(1-\theta)},$$

où W′ est l'espace des formes linéaires continues sur W; $W \subset V \subset H \subset W'$ [4].

Plan de la démonstration :

1° On note que $L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H) \subset L^{2/(1-\theta)}(0, T; V^{1-\theta} H^\theta)$ [ce qui, joint à (III), montre que (1) a un sens];

2° On introduit la base $\psi_1, \ldots, \psi_m, \ldots$ de W, orthonormée dans H par exemple, des fonctions propres : $(((\psi_j, \nu)))_W = \lambda_j(\psi_j, \nu)$, $\nu \in W$ [par (I) l'injection de W dans H est compacte];

3° On définit $u_m(t) = \sum_{i=1}^{m} g_{im}(t)\psi_i$, solution approchée du problème [5];

par (II) et (IV), u_m demeure dans un borné de $L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H)$;

4° Grâce à 3°, (III) et *au choix des* ψ_j, du_m/dt demeure dans un borné de $L^{\inf(\chi, 2)}(0, T; W')$;

5° On conclut avec 3°, 4°, un lemme de compacité et (V).

Corollaire. — *Si* $\chi \geq 2$, $du/dt \in L^{\inf(\chi, 2)}(0, T; W')$ *et par les résultats de* [6], *on en déduit que u est presque partout égale à une fonction continue de* $[0, T]$ *dans* $V^{1/2}(W')^{1/2}$ [7].

2. *Exemples.* — 1° Équations de Navier-Stokes. Dans ce cas, avec les notations de [8] et $\mathcal{V}$ désignant l'espace des vecteurs $\varphi = \{\varphi_1, \ldots, \varphi_n\}$, φ_i indéfiniment différentiable à support compact dans un ouvert Ω de R^n, $\operatorname{div} \varphi = 0$, on obtient : $\beta = 2$; si l'on choisit $\theta = 1/2$, alors $\chi = 2$, et W est l'adhérence de $\mathcal{V}$ dans $(H^{n/2}(\Omega))^n$ [9].

Le théorème donne alors l'existence, *en dimension quelconque et pour un ouvert* Ω *quelconque* [10], *d'une solution des équations de Navier-Stokes, avec* $u \in L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H)$ *et* $du/dt \in L^2(0, T; W')$ [11]. Le corollaire est applicable. Dans le cas particulier de la dimension 2, cela redonne un résultat de [12].

2° Le théorème précédent s'applique à l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u + u^k \frac{\partial u}{\partial x_1} = f(x, t),$$

dans un ouvert Ω borné de R^n, avec la condition « $u = 0$ au bord de Ω », *mais avec les restrictions suivantes :* en dimension ≤ 3, $k = 1, 2$; en dimension ≥ 4, nous n'avons pu dépasser $k = 1$; il serait intéressant de savoir si cette restriction est essentielle ou tient aux méthodes employées.

3° Le théorème précédent s'applique [13] à l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u + u^2 \frac{\partial u}{\partial x_1} + u^3 = f(x, t),$$

mêmes conditions aux limites qu'en 2°, *en dimension quelconque* [14].

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Ou sur C; pour les applications, il est plus commode de considérer le cas réel.

(2) Si $V = D(\Lambda)$, domaine de Λ, Λ autoadjoint, $\geq \beta > 0$ dans H, alors $V^{1-\theta} H^{\theta} = D(\Lambda^{1-\theta})$, avec la norme $\| u \|_{1-\theta} = | \Lambda^{1-\theta} u |$. Ces espaces ont la propriété d'interpolation : *cf.* Lions, *Bull. Acad. R. P. R.*, 50, 1958, p. 419-432; N. Aronszajn, *Conférence Berkeley*, avril 1960; S. G. Krein, *Doklady*, 130, 1960, p. 1162-1165.

(3) Cette hypothèse n'a pas le caractère essentiel de (III); on peut la remplacer, dans divers cas, par l'hypothèse que $b(t; v, v; v)$ n'est « pas trop grand ».

(4) En fait, au lieu de $\varphi \in C(0, T; W)$, on peut prendre $\varphi \in L^{\chi'}(0, T; W)$, $1/\chi + 1/\chi' = 1$.

(5) Méthode de Galerkine, Faedo, J. W. Green, Hopf, appliquée par de nombreux auteurs.

(6) Lions, *Bull. Acad. R. P. R.* [*loc. cit.* en (2)].

(7) Lorsque $\chi < 2$, u est aussi continue à valeurs dans un espace un peu plus compliqué [*cf.* Lions, *Sur les espaces d'interpolation; dualité* (*Mathematica Scand.*) (sous presse)].

(8) Lions, *Bull. Soc. Math.*, 87, 1959, p. 245-273. On a remplacé H par l'adhérence de V dans H.

(9) Pour les $H^s(\Omega)$, s entier ou non, *cf.* Aronszajn et Smith, *Bessel Potentials* (à paraître) et Lions et Magénes, *Ann. Inst. Fourier* (sous presse).

(10) Si Ω n'est pas borné, (I) n'a pas lieu mais, introduisant des fonctions poids convenables, cette difficulté peut être tournée.

(11) Ceci complète et précise un résultat de E. Hopf, *Math. Nachr.*, 4, 1951, p. 213-231. Même en dimension 3, les solutions obtenues sont plus fortes que celles de Leray.

(12) G. Prodi, *Rend. Sem. Mat. Padova*, 30, 1960, p. 1-15; Lions, *ibid.*, p. 16-23.

(13) Avec de simples variantes.

(14) Alors que dans Lions, *loc. cit.* en (8), on supposait $n \leq 6$. La méthode présente, appliquée à l'exemple 2, p. 268, de cet article, est valable pour $n \leq 7$; la méthode de cet article conduisait à la même restriction.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes ergodiques.* Note (*) de M. **André Régnier**, présentée par M. Maurice Fréchet.

R^+ sera l'ensemble des nombres réels $\geqq 0$, $\mathfrak{B}$ la σ-algèbre des ensembles mesurables de R^+, $E \ni x$ un ensemble quelconque, $(x \mid X)$ désignera la fonction caractéristique de l'ensemble $X \subset E$. Soit $T_s x (S \in R^+)$ un semi-groupe d'applications de E dans E.

1. Soit $\mathfrak{A}$ une σ-algèbre de parties de E vérifiant une des trois hypothèses suivantes :

1° Pour chaque $X \in \mathfrak{A}$, $(T_s x \mid X)$ est $\mathfrak{A} \times \mathfrak{B}$-mesurable.

2° $\mathfrak{A}$ est invariante et possède un système de générateurs $\{ Y \}$ tels que, pour chaque x, $(T_s x \mid Y)$ a un ensemble de discontinuités de mesure nulle au sens de Lebesgue.

3° E est topologique; pour chaque x, $T_s x$ est continue en s, $\mathfrak{A}$ est constituée de boréliens, engendrée par les ouverts qu'elle contient et invariante.

Soit $\mu(X)$ une mesure positive totalement finie définie sur $\mathfrak{A}$.

Pour que, pour chaque $X \in \mathfrak{A}$, $(1/t) \int_0^t (T_s x \mid X)\, ds$ converge μ-presque partout lorsque $t \to \infty$ il faut et il suffit qu'on puisse trouver une suite $t_i \to \infty$ et des fonctions numériques (indépendantes de X) $f_i(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{p_i})$ des variables numériques $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n, \ldots$ qui soient continues par rapport à l'ensemble de leurs arguments et telles que

$$\varliminf_{i \to \infty} \frac{1}{t_i} \int_0^{t_i} \mu(T_s^{-1} X)\, ds = \lim_{i \to \infty} f_i \left[\frac{1}{t_i} \int_0^{t_1} \mu(T_s^{-1} X)\, ds, \ \ldots, \frac{1}{t_{p_i}} \int_0^{t_{p_i}} \mu(T_e^{-1} X)\, ds \right].$$

2. Supposons E topologique compact et, pour chaque s, $T_s x$ continue. Soit $f(x)$ fonction numérique continue sur E et telle que, pour chaque x, $f(T_s x)$ est $\mathfrak{B}$-mesurable.

Pour que $\lim_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ existe pour tout x il faut et il suffit que $\varliminf_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ et $\varlimsup_{t \to \infty} (1/t) \int_0^t f(T_s x)\, ds$ soient semi-continues inférieurement et supérieurement respectivement.

On sait par ailleurs que cette convergence est forcément uniforme.

3. Soit E espace de Banach et T_s semi-groupe faiblement intégrable de contractions, soit $S_t x = (1/t) \int_0^t T_s x\, ds$. On dit que x est ergodique si $S_t x$ converge fortement lorsque $t \to \infty$. Pour fixé V_x sera la variété linéaire fermée engendrée par les $T_s x$. N sera l'ensemble des x tels que $\lim_{t \to \infty} S_t = 0$, c'est une variété linéaire fermée.

Pour chaque x, $\| S_t x \|$ converge vers la distance de x à $N \cap V_x$. Si x est ergodique, $x - \lim_{t \to \infty} S_t x$ réalise une meilleure approximation de x par un élément de $N \cap V_x$, au sens de la norme. Réciproquement si une telle meilleure approximation existe et est unique, x est ergodique et cette approximation est $x - \lim_{t \to \infty} S_t x$.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctionnelles analytiques portables par un tube de* C^n. Note (*) de M. ANDRÉ MARTINEAU, présentée par M. Jacques Hadamard.

On montre, entre autre, que, pour qu'une fonctionnelle analytique admette un support réel, il suffit que toutes ses projections réelles admettent un support réel.

1. NOTATIONS ET DÉFINITIONS. — Cette Note est une suite d'une Note précédente (¹) développée en (²), exposés 19-20. Nous adoptons les notations de l'exposé 19 (*loc. cit.*). Si E_R est un espace vectoriel réel de dimension finie, E_C son complexifié, et K une partie de $E_R \subset E_C$, nous désignerons par tube de base K, soit T_K, l'ensemble $K + iE_R$. Un tube imaginaire est un ensemble iT_K.

2. Soit K la boule unité associée à une norme ρ de E_R et K^* la boule duale, associée à ρ^*, dans E_R^* l'espace dual de E_R. Si la fonctionnelle ψ est portable par $T_{\mathring{K}}$ alors on a évidemment $|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K \exp[\lambda\rho^*(u)]$, pour $u \in E_R^*$, où $\lambda < 1$.

THÉORÈME 1. — *ψ est portable par $T_{\mathring{K}}$ si et seulement s'il existe $\lambda < 1$ tel que* $|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K \exp[\lambda\rho^*(u)]$.

On pose

$$\lambda(u) = \overline{\lim_{r \to \infty}}\, r^{-1} \log|\mathcal{F}\psi(r.u)| \qquad \text{pour} \quad u \in E_R^*.$$

THÉORÈME 2. — *Si $\lambda = \sup\limits_{\rho^*(u)=1} \lambda(u)$, alors pour tout ε, il existe un $K(\varepsilon)$ tel que*

$$|\mathcal{F}\psi(u)| \leq K(\varepsilon) \exp[(\lambda + \varepsilon)\rho^*(u)].$$

La fonction $\lambda(u)$ a la structure suivante : *presque partout*

$$\overline{\lim_{V \ni u}}\, \sup_{v \in V} \lambda(v) = \lambda(u),$$

$\overline{\lim}$ *étant pris suivant le filtre des voisinages V de u, sur la sphère unité* $\rho^*(u) = 1$.

COROLLAIRE 1. — *Soit ψ une fonctionnelle analytique. Si toutes ses projections sur les droites complexes engendrées par des vecteurs réels sont des fonctionnelles analytiques à support réel, alors ψ est une fonctionnelle analytique à support réel.* 2. *Pour presque toutes les directions l'enveloppe convexe du support de la projection de ψ est égale à la projection de l'enveloppe convexe du support réel de ψ.*

3. ESQUISSE DES DÉMONSTRATIONS. — Comme dans (¹) on se ramène au cas d'un pavé.

Démonstration du théorème 1. — Il faut montrer la

PROPOSITION 1. — *Soit $F(z_1, \ldots, z_n)$ une fonction de n variables complexes, entière de type exponentiel. Si* $|F(x_1, \ldots, x_n)| \leq K \exp\left(\sum_{i=1}^{n} A_i |x_i|\right)$, *alors*

pour tout ε, *il existe* C (ε) *et* K (ε) *tels que*

$$|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq K(\varepsilon)\exp\left[\sum_{j=1}^{n}((A_j+\varepsilon)|x_j| + C(\varepsilon)|y_j|)\right].$$

Pour démontrer cette proposition, on utilise les lemmes.

LEMME 1. — *Si :*

$$(\alpha)\quad |F(z_1, \ldots, z_k, x_{k+1}, \ldots, x_n) \leq K\exp\left[\sum_{j=1}^{k}(A_j|x_j| + B_j|y_j|) + \sum_{h=k+1}^{n} C_h(\varepsilon)|x_h|\right],$$

alors, pour tout ε, *il existe une constante* $C_k(\varepsilon)$ *telle que*

$$(\beta)\quad F(z_1, \ldots, z_n) \leq K(\varepsilon)\exp\left[\sum_{j=1}^{k}((A_j+\varepsilon)|x_j| + B_j|y_j|) + \sum_{h=k+1}^{n} C_h(\varepsilon)|z_h|\right].$$

LEMME 2. — *Soit* $F(z_1, \ldots, z_n)$ *une fonction de type exponentiel dans* $Q = \{z \mid x_j \geq 0, y_j \geq 0, j = 1, 2, \ldots, n\}$. *Si* $|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq M$ *sur la frontière distinguée de* Q, *alors* $|F(z_1, \ldots, z_n)| \leq M$ *dans* Q.

On opère alors par récurrence. On suppose qu'on a démontré (α) pour tout système de $k - 1$ variables $z_{j_1}, \ldots, z_{j_{k-1}}$; utilisant ($\beta$) et le lemme 2 on en déduit (α) pour tout système de k variables.

Démonstration du théorème 2. — Soit I un produit de n arcs de Jordan finis et $p_h(t)$ une suite de polynomes de n variables, d° $p_h \leq h$ telle que $\sup_{t\in I} \overline{\lim_n}\, h\,|p_h(t)|^{1/h} < +\infty$, puis

$$f(t, r) = \sum_{n=0}^{\infty} r^n p_n(t).$$

On pose $M(r) = \sup_{t\in I}|f(t, r)|$ et il suffit de montrer

$$(X)\qquad \sup_t\left[\overline{\lim_{r\to\infty}}\, r^{-1}\log|f(t, r)|\right] = \overline{\lim}\, r^{-1}\log M(r).$$

On peut supposer sans changer la généralité du problème que $\overline{\lim_{r\to+\infty}}\, r^{-1}\log M(r) \geq 2\eta \geq 0$, ensuite on écrit $f(t, r)$ sous la forme

$$f(t, r) = \sum_{h=0}^{k[r]} p_h(t)\, r^h + \sum_{h=k[r]}^{\infty} p_h(t)\, r^h = Q_{k[r]}(t) + R_{k[r]}(t),$$

où k est un entier convenable. Alors pour montrer (X) il faut vérifier que, posant $\mu_n = \sup_{t\in I}|Q_n(t)|$ on a

$$\overline{\lim}\,\frac{k}{n}\log\mu_n = \sup_{t\in I}\overline{\lim_{n\to\infty}}\,\frac{k}{n}\log|Q_n(t)| \quad [cf.\ (^3)].$$

On ramène aussi la seconde partie à l'étude de $\overline{\lim}\,(k/n)\log|Q_n|$. On passe du théorème 2 au corollaire 1 (resp. au corollaire 2) en utilisant le théorème 3 [resp. le corollaire 2 du théorème 2 de ([3]), exposé 19].

Notons que l'analogue du corollaire 1 pour un tube fermé d'intérieur non vide et différent de E_C est faux dès que $n \geq 2$.

4. Applications. — Soit $f(z)$ une fonction entière d'une variable de type exponentiel. On dit que f appartient à la classe $\mathcal{F}\Delta$ si quelle que soit g entière de type exponentiel,

$$\overline{\lim_{r\to+\infty}}\, r^{-1}\log|g(\pm ir)| = \overline{\lim_{r\to+\infty}}\, r^{-1}\log|f.g(\pm ir)|.$$

Si F est une fonction entière de plusieurs variables complexes, on dit que $F \in \mathcal{F}\Delta$ si pour tout vecteur réel $u \neq F(\zeta.u) \in \mathcal{F}\Delta$. Une fonctionnelle analytique ψ est de la classe Δ si $\mathcal{F}\psi \in \mathcal{F}\Delta$.

On a les propriétés :

a. si $\psi_1 \in \Delta$, $\psi_2 \in \Delta$ alors $\psi_1 \star \psi_2 \in \Delta$;

b. si $\psi_1 \in \Delta$, $\psi_1 \star \psi_3 \in \Delta$ alors $\psi_3 \in \Delta$;

c. si ψ est un opérateur différentiel d'ordre infini (1) alors $\psi \in \Delta$;

d. si ψ est telle que pour tout $u \in E_R^*$,

$$\int_0^{+\infty} \frac{\log|\mathcal{F}\psi(iru)\,\mathcal{F}\psi(-iru)|\,dr}{1+r} < +\infty,$$

en particulier si ψ est une distribution à support compact de M. Laurent Schwartz, alors $\psi \in \Delta$.

Théorème 3. — *Soit* T *un tube imaginaire convexe ouvert, et* ψ *une fonctionnelle analytique de la classe* Δ, *alors pour toute fonction holomorphe* f *dans* T, *il existe* g *holomorphe dans* T *telle que* $\psi \star g = f$.

Une méthode due à M. Malgrange (2) appliquée au moyen du théorème 2 montre que, si ψ est une fonctionnelle analytique à support réel, dans H (T), toute solution de l'équation $\psi \star f = 0$ est limite des solutions exponentielles polynomes.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. Martineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2666.

(2) Séminaire P. Lelong, 2e année, 1958-1959, exposé n° 15.

(3) Séminaire L. Schwartz, 4e année, 1959-1960, exposés nos 19 et 20.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Évaluation de la plus courte distance d'une matrice carrée au lieu des matrices singulières. Application à l'inversion d'une matrice.* II. *Distances non euclidiennes.* Note (*) de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. Joseph Pérès.

A toute matrice régulière A et à toute norme $\| X \|_p$ $(1 < p < \infty)$ ou $\| X \|_P$ de l'espace E_N des matrices carrées (n, n), on peut faire correspondre les longueurs

$$\delta_p(A) = \| A^{-1} \|_q^{-1}, \qquad \delta_P = \| A^{-1} \|_{P^{-1}}^{-1},$$

évaluation de la plus courte distance de A au lieu des matrices singulières, et

$$C_p(A) = \varepsilon \| A^{-1} \|_q, \qquad C_P = \varepsilon \| A^{-1} \|_{P^{-1}}.$$

Notamment $C < 1$ est la condition nécessaire et suffisante pour que les matrices $\| A - a \| < \varepsilon$ soient régulières (inversion de A significative).

Cette Note fait suite à une Note précédente, du même auteur, dont elle reprend les notations [1]. Soit

$$(24) \qquad \| X \|_p^p = \sum_J | x_J |^p \quad (1 < p < \infty;\ p^{-1} + q^{-1} = 1) \qquad (J = 1, \ldots, N = n^2),$$

$$(25) \qquad \begin{cases} \| X \|_P^2 = \sum_J \sum_{J'} x_J P_{JJ'} x_{J'}, \\ [\text{P, matrice carrée (N, N) définie, positive, symétrique, donnée : } P = {}_T\Pi . \Pi], \end{cases}$$

deux types de normes de l'espace E_N des matrices carrées.

Nous avons étudié, dans la Note citée, le cas de la norme euclidienne

$$(26) \qquad \| X \| = \| X \|_I = \| X \|_2 = \sum_J x_J^2$$

et nous avons vu le rôle essentiel que jouent les quantités δ_I et C_I.

Nous nous proposons de généraliser ces résultats.

4. *Cas des normes* $\| X \|_p$. — Posons

$$(27) \qquad \delta_p = \min \| A - a \|_p \qquad (p \neq 1, p \neq \infty) \qquad (a \text{ singulière})$$

$$(28) \qquad pk^{p-1} = \text{multiplicateur de Lagrange},$$

$$(29) \qquad s_J = \operatorname{sgn} m_J(a) = \operatorname{sgn} M_J$$

et supposons, par exemple, pour simplifier les notations, sans rien changer au résultat :

$$(30) \qquad \text{dét}\, A > 0 \qquad (\text{ce qui entraîne } k > 0).$$

Le système donnant le minimum δ_p s'écrit facilement

$$(31) \qquad a_J = A_J - s_J \left| m_J^{\frac{1}{p-1}} \right| k,$$

$$(32) \qquad \sum a_J . m_J \equiv n\, \text{dét}(a) = 0,$$

que nous remplaçons, au premier ordre, par

$$a_J = A_J - s_J \left| M_J^{\frac{1}{p-1}} \right| k, \tag{33}$$

$$m_J = m_{ij} = M_{ij} - k \sum_{\alpha \neq i} \sum_{\beta \neq j} M_{i\alpha,\, j\beta} s_{\alpha\beta} \left| M_{\alpha\beta}^{\frac{1}{p-1}} \right|, \tag{34}$$

$$n \,\text{dét}\, A = k \sum \sum \sum \sum a_{ij} M_{i\alpha,\, j\beta} s_{\alpha\beta} \left| M_{\alpha\beta}^{\frac{1}{p-1}} \right| + \sum \sum | M_{ij}^{q} | = kn \, \| A^{-1} \,\text{dét}(A) \|_q^q, \tag{35}$$

$$k = \frac{(\text{dét}\, A)^{1-q}}{\| A^{-1} \|_q^q}, \qquad \delta_p = \frac{1}{\| A^{-1} \|_q}. \tag{36}$$

A la norme δ_p de l'espace des voisinages de $A \in E_N$ correspondent δ_p et le nombre de signification

$$C_p = \varepsilon \delta_p^{-1} = \varepsilon \, \| A^{-1} \|_q. \tag{37}$$

4. Les cas $p = 1$ et $p = \infty$ conduisent, évidemment au même résultat.

5. *Cas des normes quadratiques.* — Le calcul du minimum δ_P de d_P s'obtient en résolvant le système.

$$P(a - A) + km = 0 \qquad \text{(N équations aux N inconnues } a_J) \tag{38}$$

$$_T m . a \equiv n \,\text{dét}(a) = 0 \qquad \text{(« équation en } k \text{ »)}, \tag{39}$$

$$\delta_P^2 = k^2 (_T m . m). \tag{40}$$

Π étant singulière, le changement de variable :

$$a' = \Pi a, \tag{41}$$

$$m = {}_T\Pi m' \tag{42}$$

traduisant la covariance et la contravariance des matrices a et m, conduit au système (invariance du produit scalaire) :

$$(a' - A') + km' = 0, \tag{43}$$

$$_T m' . a' = 0, \tag{44}$$

dont la solution approchée est fournie par

$$\delta_P^{-2} \sim {}_T A^{-1} . A'^{-1} = \| A'^{-1} \|_I^2 = {}_T A^{-1} . P^{-1} . A^{-1} = \| A^{-1} \|_{P^{-1}}^2, \tag{45}$$

ce qui introduit le nombre de signification

$$C_P = \varepsilon \, \| A^{-1} \|_{P^{-1}}. \tag{46}$$

5. Autre application de C_p : supposons les N coefficients a_J d'une matrice distribués normalement (autour des valeurs A_J) selon la loi de Laplace-Gauss :

$$\text{Prob}(a_J = \alpha_J) = K_N \exp - \frac{1}{2} \| A - \alpha \|_P \tag{47}$$

et soit :

$L(A)$ le lieu : $\operatorname{sgn} \operatorname{dét}(\alpha) = \operatorname{sgn} \operatorname{dét}(A)$,

$L_\delta(A)$ le lieu : $\| A - \alpha \|_p < \delta_p(A)$;

$$(48) \quad L(A) \supset L_\delta(A) \Rightarrow \operatorname{Prob}[\alpha \in L(A)] > \operatorname{Prob}[\alpha \in L_\delta(A)]$$
$$= K_n \int \cdots \int_{\| \ \| < \delta} \exp - \frac{\| A - \alpha \|^2}{2} dV(\alpha) = 1 - \operatorname{Prob}(\chi_N^2 > \delta^2) = 1 - F_N(\delta),$$

F_N queue de distribution de la variable χ^2 à $(N = n^2)$ dimensions :

$$\boxed{\operatorname{Prob}(\alpha \text{ régulière}) > 1 - F_N(\delta).}$$

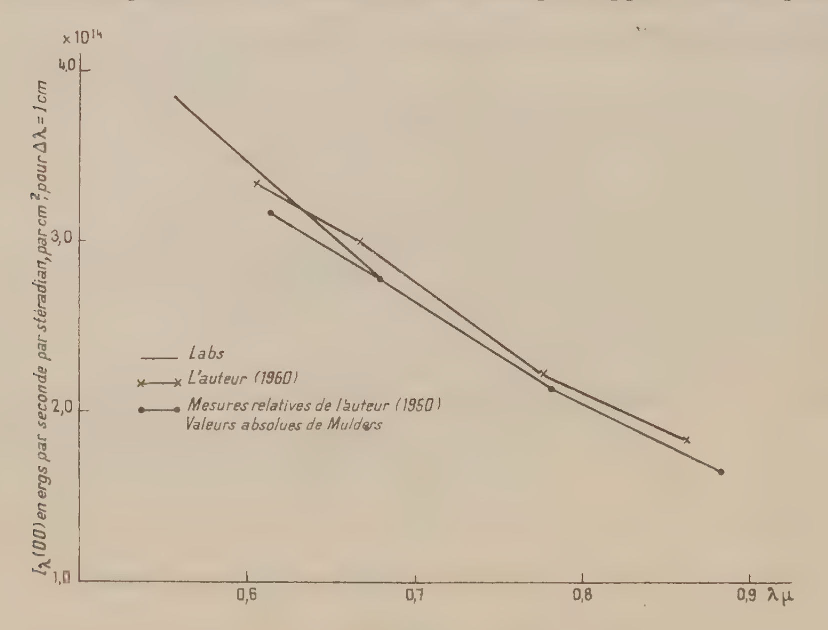
(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. L. Rigal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 506.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure absolue de l'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire entre* 6 000 *et* 8 600 Å. Note (*) de M. **Roger Peyturaux**, présentée par M. André Danjon.

Les premiers résultats des observations de l'auteur sur la mesure absolue de l'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire semblent indiquer que les valeurs admises pour le proche infrarouge seraient trop faibles d'environ 5 %.

Introduction. — L'énergie monochromatique émise par le centre du disque solaire est encore mal connue. Sa valeur absolue n'est connue qu'à partir de recoupements entre les mesures d'Abbot avec d'importantes corrections. Il était donc nécessaire d'effectuer des mesures absolues par une méthode aussi directe que possible, c'est-à-dire par comparaison λ par λ à un corps noir ou à une source étalonnée par rapport à un corps noir.



Méthode suivie par l'auteur. — Nous avons décidé d'entreprendre un programme de mesures en comparant directement l'énergie reçue du centre du disque solaire à celle qui est reçue d'un corps noir.

Le corps noir que nous avons réalisé spécialement se compose essentiellement d'un tube de tantale chauffé sous vide à 2 600° K. Il est muni de diaphragmes et d'écrans convenables et la visée se fait suivant l'axe longitudinal. Un sidérostat polaire envoie tout à tour sur la fente d'un monochromateur l'image du Soleil et celle du corps noir. Les énergies sont reçues sur une cellule au PbS pour le proche infrarouge et sur un

petit multiplicateur d'électrons pour le visible et l'ultraviolet. L'énergie solaire est affaiblie par des filtres étalonnés pour être comparable à l'énergie du corps noir. Enfin, l'absorption atmosphérique est obtenue à l'aide d'un appareil auxiliaire qui enregistre l'énergie monochromatique émise par un diamètre du Soleil au cours de la journée. On peut ainsi mesurer en valeur absolue deux λ par jour. Tout ce matériel est installé dans un laboratoire spécialement construit à Montlouis (P-O.) à 1600 m d'altitude.

Premiers résultats. — Au cours de l'été 1960, les premières mesures ont été faites. Nous avons mesuré quatre longueurs d'onde afin d'essayer le matériel et la méthode.

Les résultats sont représentés sur la figure. On voit que l'élément de courbe se raccorde à peu près avec la courbe obtenue par Labs [1] dans le spectre visible. En outre, les résultats sont proportionnels à ceux que nous avons obtenus en 1950. Il s'agissait alors de mesures relatives. La valeur absolue était obtenue en raccordant notre courbe avec celle qui avait été déduite par Mulders des anciennes mesures d'Abbot.

Par conséquent, le résultat provisoire de nos mesures est le suivant. La valeur admise jusqu'à présent pour l'énergie monochromatique du Soleil dans la région spectrale étudiée est trop faible d'environ 5 %, par conséquent la courbe relative obtenue par nous en 1950 [2] et confirmée par A. K. Pierce en 1953 [3] pourrait provisoirement être établie en valeurs absolues à l'aide de nos dernières mesures.

Au cours des prochaines campagnes, nous mesurerons le plus grand nombre de longueurs d'onde possible dans le visible et le proche infrarouge.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) *Z. Astrophysik*, 44, 1957, p. 37-55.
(2) *Ann. Astroph.*, 15, 1952, p. 302.
(3) *Ap. J.*, 119, 1954, p. 312.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les premiers états excités des noyaux sphériques pair-pair.* Note (*) de MM. **Robert Arvieu** et **Marcel Vénéroni**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par analogie avec la superconductivité nous avons proposé dans deux Notes précédentes [1] (désignées par I et II) une généralisation de la méthode de Sawada qui permet d'obtenir explicitement certains états excités, en particulier les états collectifs des noyaux sphériques, à partir de l'interaction résiduelle entre les nucléons et de la structure du potentiel moyen. Les corrélations de paires, hormis peut-être le cas des noyaux à couches complètes, jouent dans cette méthode un rôle fondamental (nécessité d'une lacune dans le spectre des excitations individuelles). Nous avons dans I écrit l'hamiltonien après la transformation canonique de Bogoliubov dans le cas d'une interaction de Wigner et obtenu dans II les états excités en tenant compte de la partie la plus importante de l'interaction supposée à longue portée) entre les quasi-particules. En fait la méthode s'applique quelle que soit la forme de l'interaction et récemment M. Baranger [2] a donné le système d'équations couplées correspondant au cas le plus général [3]. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette Note à un type d'interaction effective souvent utilisée qui conduit à une forme plus simple de l'hamiltonien et des équations couplées. Nous nous bornerons encore à l'étude d'un système de particules de même nature, c'est-à-dire des noyaux avec une couche complète. L'introduction du spin isotopique obligerait à coupler dans la transformation canonique des états de n différents. La convention de phase pour les harmoniques sphériques est celle de Condon et Shortley; les légères modifications par rapport à I et II indiquées ci-dessous permettent de rapprocher nos notations de celles de Baranger.

Les propriétés d'invariance de l'interaction la plus générale W permettent d'écrire :

$$\langle 1\,m_1\,2\,m_2 \,|\, \mathrm{W} \,|\, 3\,m_3\,4\,m_4 \rangle$$
$$= \sum_r \mathrm{H}_r(4123) \sum_q (-1)^{j_4+m_4} \langle j_4 j_1 - m_4 m_1 \,|\, rq \rangle (-1)^{j_2+m_3} \langle j_2 j_3 - m_2 m_3 \,|\, rq \rangle$$
$$= \sum_{r'} \mathrm{K}_{r'}(3124) \sum_{q'} (-1)^{j_3+m_3} \langle j_3 j_1 - m_3 m_1 \,|\, r' q' \rangle (-1)^{j_2+m_2} \langle j_2 j_4 - m_2 m_4 \,|\, r' q' \rangle$$
$$= \sum_{r''} \mathrm{G}_{r''}(2134) \sum_{q''} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 \,|\, r'' q'' \rangle \langle j_3 j_4 m_3 m_4 \,|\, r'' q'' \rangle,$$
$$\mathrm{H}_r(1234) = \mathrm{H}_r(3412) = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4} \mathrm{H}_r(2143);$$

H_r, K_r et G_r sont réels et possèdent les mêmes propriétés de symétrie.

$$\mathrm{G}_{r'}(1234) = (-1)^{j_1+j_2+r'} \sum_r (2r+1)\, \mathrm{W}(j_1 j_2 j_3 j_4;\, r' r)\, \mathrm{H}_r(1342);$$

f_r employé dans I et II était tel que

$$(2r+1)\mathrm{H}_r(4123) \equiv (-1)^{j_4-j_1} f_r(1234).$$

Choisissons maintenant W de la forme

$$\mathrm{W}(i,j) = \sum_\alpha c_\alpha \mathrm{W}^\alpha(i,j) = a\,\mathrm{V}^a(r_{ij}) + b\,\mathrm{V}^b(r_{ij})(\vec{\sigma}_i.\vec{\sigma}_j),$$

$$\mathrm{V}^\alpha(r_{ij}) = \sum_k \varphi_k^\alpha(r_i, r_j) \sum_q (-1)^q \mathrm{C}_q^k(i)\,\mathrm{C}_{-q}^k(j).$$

On obtient alors, F_α^k étant l'intégrale de Slater :

$$\mathrm{H}_r^a(4123) = a(2r+1)^{-1}\langle l_4 s_4 j_4 \| \mathrm{C}^r \| l_1 s_1 j_1\rangle \langle l_2 s_2 j_2 \| \mathrm{C}^r \| l_3 s_3 j_3\rangle \mathrm{F}_a^r(1234),$$

$$\mathrm{H}_r^b(4123) = b(2r+1)^{-1}\sum_k \langle l_4 s_4 j_4 \| [\mathrm{C}^k\times\sigma^1]^r \| l_1 s_1 j_1\rangle \langle l_2 s_2 j_2 \| [\mathrm{C}^k\times\sigma^1]^r \| l_3 s_3 j_3\rangle \mathrm{F}_b^k(1234),$$

$$\langle l_4 s_4 j_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1 s_1 j_1\rangle = \left\langle j_1 k - \frac{1}{2}\ 0 \middle| j_4 - \frac{1}{2}\right\rangle \hat{j}_1 \quad \text{ou 0 suivant que } l_1+l_4+k \text{ est pair ou impair,}$$

$$\langle l_4 s_4 j_4 \| [\mathrm{C}^k\times\sigma^1]^r \| l_1 s_1 j_1\rangle = \hat{j}_1 \hat{j}_4 \hat{r}\sqrt{6}\langle l_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1\rangle \begin{Bmatrix} l_1 & \frac{1}{2} & j_1 \\ k & 1 & r \\ l_4 & \frac{1}{2} & j_4 \end{Bmatrix}$$

$$\langle l_4 \| \mathrm{C}^k \| l_1\rangle = (-1)^{l_4}\frac{\hat{l}_1\hat{l}_4}{\hat{k}}\langle l_4 l_1 0 0 | k 0\rangle, \qquad \mathrm{C}_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\,\mathrm{Y}_q^k,$$

$$\mathrm{H}_r^\alpha(1234) = (-1)^{j_1-j_2+r+t\alpha+l_1+l_2}\mathrm{H}_r^\alpha(2134),$$

$$\mathrm{K}_r^\alpha(1234) = (-1)^{t\alpha+l_1+l_2}\mathrm{G}_r^\alpha(1234),$$

$$\mathrm{G}_0(1122) = (j_1 j_2)^{-1}(-1)^{l_1+l_2}\sum_\alpha(-1)^{t\alpha}\sum_r(2r+1)\mathrm{H}_r^\alpha(1212),$$

$(-1)^{t^a} = +1$, $(-1)^{t^b} = -1$, ce qui traduit le comportement des opérateurs C^k et $[\mathrm{C}^k\times\sigma]^r$ par renversement du temps.

En portant l'expression obtenue pour $\mathrm{G}_0(1122)$ dans le système définissant (pour λ donné) les Δ_i,

$$\Delta_1 - \frac{1}{\hat{j}_1}\sum_2 u_2 \varphi_2 \hat{j}_2\,\mathrm{G}_0(1122), \qquad u_2\varphi_2 = -\frac{1}{2}\frac{\Delta_2}{\sqrt{(\tilde{\varepsilon}_2-\lambda)^2+\Delta_2^2}},$$

pour une interaction séparable au sens de II, pour une force δ et pour toute interaction telle que $(-1)^{l_1+l_2}\mathrm{G}_0(1122) < 0$ on voit que les $(-1)^{l_i}\Delta_i$ et les u_i peuvent être tous choisis positifs. La condition $u_i\,\varphi_i\,\Delta_i < 0$ entraîne alors $(-1)^{l_i}\varphi_i > 0$. On peut supposer qu'il en est de même pour toute interaction « convenable ». Si en outre dans le cas particulier considéré $a < 0$ et $b > 0$ les Δ_i sont maximaux. Divisons encore la partie de l'hamiltonien

d'interaction ayant un nombre pair d'opérateurs de création en H_c (termes d'échange) et H_{qp} (termes directs) :

$$H_c = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_{1234} X^{\alpha}_{12} X^{\alpha}_{34} \sum_{r} H^{\alpha}_{r}(1234) \sum_{q} \{ 2 A^{12+}_{rq} A^{34}_{rq} + (-1)^{r+q+l_\alpha+l_3+l_4} (A^{12+}_{rq} A^{34+}_{r-q} + \text{h. c.}) \},$$

$$H_{qp} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{1234} Y^{\alpha}_{13} Y^{\alpha}_{24} \sum_{r'} G^{\alpha}_{r'}(1234) \sum_{q'} A^{12+}_{r'q'} A^{34}_{r'q'},$$

$$X^{\alpha}_{12} = v_1 u_2 + (-1)^{l_\alpha+l_1+l_2} u_1 v_2, \qquad Y^{\alpha}_{13} = u_1 u_3 - (-1)^{l_\alpha-l_1+l_3} v_1 v_3.$$

Pour les termes a (force de Wigner) on retrouve les résultats de I car dans ce cas $(-1)^{l_1+l_3} = (-1)^{l_2+l_4} = (-1)^{r}$. Mais il n'apparaît plus possible, même pour une interaction à longue portée, de négliger H_{qp} car X^b et Y^b, compte tenu des signes des u et v, sont très différents de X^a et Y^a lorsque $u \simeq v$. La méthode de diagonalisation déjà employée dans II conduit pour $U + H_{11} + H_c + H_{qp}$ au système d'équations couplées aux valeurs propres ci-dessous. $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_{\Lambda\mu}\rangle$ sont respectivement l'état fondamental et un état excité de moment angulaire λ.

$$r^{\pm}(12\Lambda) = (E_1+E_2)\, r^{\mp}(12\Lambda) + \frac{1}{2} \sum_{34} I^{\mp}_{\lambda}(1234)\, r^{\mp}(34\Lambda),$$

$$r^{\pm}(12\Lambda) = \langle \psi_0 | A^{12}_{\lambda\mu} \pm (-1)^{\mu} A^{12+}_{\lambda-\mu} | \psi_{\Lambda\mu} \rangle, \qquad I^{\pm} = \sum_{\alpha} (T^{\pm}_{\alpha} + S_{\alpha}),$$

$$T^{\pm}_{\alpha}(1234\lambda) = [1 \pm (-1)^{l_\alpha+l_1+l_2+\lambda}]\, X^{\alpha}_{12} X^{\alpha}_{34} H^{\alpha}_{\lambda}(1234),$$

$$S_{\alpha}(1234\lambda) = 2 Y^{\alpha}_{13} Y^{\alpha}_{24} G^{\alpha}_{\lambda}(1234), \qquad r^{\pm}(12\Lambda) = (-1)^{j_1-j_2+\lambda} r^{\pm}(21\Lambda).$$

Suivant la parité $\pi_\Lambda = (-1)^{l_1+l_2} = (-1)^{l_3+l_4}$ de $|\psi_{\Lambda\mu}\rangle$, $T^{\pm}_{\alpha}$ obéit aux règles de sélection :

$$\pi_\Lambda = (-1)^{\lambda}, \qquad T^{-}_{a} = 0, \qquad T^{+}_{b} = 0;$$
$$\pi_\Lambda = (-1)^{\lambda+1}, \qquad T^{-}_{a} = 0, \qquad T^{+}_{a} = 0, \qquad T^{-}_{b} = 0.$$

Dans le cas d'une force purement de Wigner et à longue portée, les $S_a(1234\lambda)$ sont petits et l'on ne peut obtenir d'états collectifs de parité $\pi_\Lambda = (-1)^{\lambda+1}$. Enfin dans le cas d'une interaction générale (³), $I^{\mp}_{\lambda}(1234)$ peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} I^{\pm}_{\lambda}(1234) = {} & (u_1 v_2 \pm (-1)^{\lambda} v_1 u_2)(u_3 v_4 \pm (-1)^{\lambda} v_3 u_4)\,[J_\lambda(1234) \pm (-1)^{j_3-j_4} J_\lambda(1243)] \\ & + (u_1 u_2 \pm (-1)^{\lambda} v_1 v_2)(u_3 u_4 \pm (-1)^{\lambda} v_3 v_4)\,[G_\lambda(1234) + (-1)^{j_3-j_4+\lambda} G_\lambda(1243)] \end{aligned}$$

$$J_\lambda(1234) = H_\lambda(1234) - K_\lambda(1234),$$

$$I^{\pm}_{\lambda}(1234) = I^{\pm}_{\lambda}(3412) = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4} I^{\pm}_{\lambda}(2143) = (-1)^{j_1-j_2+\lambda} I^{\pm}_{\lambda}(2134).$$

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 992 et 2155.

(²) *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 957.

(³) Le facteur $(-1)^{\lambda}$ n'apparaît pas dans les équations (45) de Baranger car ses amplitudes sont différentes de nos $r^{\pm}$; en outre ses éléments de matrice sont antisymétrisés. Néanmoins il subsiste une inversion dans les signes $\pm$ qui figurent dans les coefficients des G_λ.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Validité de la théorie du champ cristallin pour l'étude des ions des métaux de transition en solution aqueuse. Spectre d'absorption de l'ion vanadium bivalent.* Note (*) de Mme **Janine Michielsen-Effinger**, transmise par M. Francis Perrin.

Le spectre d'absorption de l'ion V^{++} en solution est attribué à la perturbation due aux molécules d'eau, assimilées à des dipôles et distribuées suivant une certaine symétrie. On montre que, seule, la symétrie octaédrique rend compte des faits expérimentaux.

Deux sortes d'explications ont été proposées pour l'interprétation des propriétés des ions complexes, en particulier ceux contenant des cations des métaux de transition. La première tentative d'approche, due à Pauling (1) et à Van Vleck (2), tient compte du caractère partiellement covalent de la liaison dans les complexes. La théorie du champ cristallin (3), (4) constitue la deuxième tentative d'approche. Applicable seulement aux ions complexes des métaux de transition, elle ne considère que l'effet de la perturbation, due au champ électrostatique, sur la variation d'énergie potentielle des électrons dans les états dégénérés du cation. Les interprétations que donne cette théorie pour les propriétés des ions complexes, notamment pour leurs spectres d'absorption et leur stabilité, sont loin d'être satisfaisantes (5). Il est en effet évident que la stéréochimie des cations des métaux de transition dans leurs composés est contrôlée en partie par la covalence. Il semble cependant que les solutions aqueuses de ces mêmes cations satisfassent aux conditions idéales qui permettent de traiter le problème de l'influence des molécules d'eau sur le cation comme un effet de perturbation dû à un champ électrostatique (6). Il existe, comme nous allons voir, un moyen relativement simple d'éprouver la validité de la théorie du champ cristallin dans ce cas.

Sur la base, d'une part, de la structure attribuée à l'eau liquide (7), (8) — octaédrique, selon les données expérimentales les plus récentes —, d'autre part, du type de coordination adopté habituellement par le vanadium dans ses complexes (9), (10), il paraît logique de supposer que cet ion est entouré en solution aqueuse par un édifice quasi octaédrique de 6 mol d'eau.

Or, la théorie du champ cristallin considère les molécules d'eau comme créant un champ dont la symétrie ne dépend que du nombre et de la disposition de ces molécules autour du cation métallique. Les différentes symétries de ce champ déterminent des scissions différentes des niveaux d'énergie dégénérés du cation. Ce sont précisément les transitions entre ces sous-niveaux qui peuvent seules rendre compte du spectre d'absorption du vanadium en solution dans la région du visible. Il est possible de calculer les fréquences d'absorption dans l'hypothèse de diverses symétries.

La comparaison de ces résultats aux spectres d'absorption expérimentaux permet de déterminer le type de symétrie que la théorie du champ cristallin propose pour la disposition autour du cation des molécules d'eau qui en sont le plus rapprochées.

Les positions respectives des niveaux d'énergie de l'ion vanadium bivalent gazeux (configuration $3\,d^3$) sont connues expérimentalement ([11]). L'état fondamental est le niveau ^4F. Les bandes les plus fortes en solution seront dues à des transitions électroniques entre les niveaux qui proviennent de sa scission et les sous-niveaux du terme ^4P de même multiplicité.

Adoptant successivement un modèle à symétrie tétraédrique, carrée plane, pyramidale à base carrée et octaédrique pour l'arrangement des molécules d'eau, nous avons traité leur effet sur le cation comme une perturbation de dipôles sur les trois électrons d du vanadium. Le moment dipolaire de l'eau et la distance cation-dipôle s'introduisent comme paramètres variables dans l'expression finale des énergies de perturbation.

La comparaison des résultats expérimentaux ([12]), ([13]) aux fréquences calculées pour les divers modèles de la solution, nous a permis de conclure à une disposition de 6 mol d'eau autour d'un cation, selon la symétrie d'un octaèdre légèrement allongé selon l'axe Z.

Les conclusions que les calculs nous permettent de tirer pour l'ion vanadium confirment entièrement l'hypothèse que nous avions émise au sujet de la stéréochimie de cet ion en solution aqueuse. Elles confirment en même temps la validité de l'application de la théorie du champ cristallin à l'étude du vanadium en solution aqueuse.

Des calculs sont actuellement en cours pour tous les ions bi- et trivalents des métaux de transition. Nous espérons pouvoir déterminer la symétrie exacte des molécules d'eau autour de tous ces ions et tirer des conclusions générales quant à leurs propriétés en solution aqueuse.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1367.
([2]) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 807.
([3]) H. Bethe, *Ann. Physik*, 5 folge, 3, 1929, p. 133.
([4]) J. H. Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, Clarendon Press, 1932.
([5]) R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, G. B., 1956, p. 8-15.
([6]) R. W. Gurney, *Ionic processes in solution*, Mc Graw Hill, New York, 1953.
([7]) J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 55.
([8]) Van Panthaleon et C. L. Van Eck, *Thesis*, Leiden, 1958.
([9]) A. F. Wells, *Quart. Rev.*, 8, 1954, p. 380.
([10]) R. C. Evans, *Chimie et structure cristalline*, Dunod, Paris, 1954.
([11]) C. E. Moore, *Atomic energy levels*, N. B. S., Circ. 467, 1949.
([12]) S. Kato, *Sc. Papers I. P. C. R. Tokyo*, 13, 1930, p. 49.
([13]) C. K. Jorgensen, 10e *Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1956.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Une méthode de détermination de la population de centres générateurs de bulles sur une surface chauffante dans l'eau bouillante.* Note (*) de M. **Roger Séméria**, transmise par M. Louis Néel.

Le dénombrement des centres générateurs à partir des colonnes de bulles issues d'une surface est grandement facilité par l'utilisation de fils fins; on a pu ainsi compter sous pression des populations supérieures à dix centres par millimètre carré.

Dans l'étude fondamentale de l'ébullition, il est important de connaître l'évolution de la population de centres générateurs de bulles, ou germes, en fonction de la température de surchauffe à la paroi (ou du flux de chaleur la traversant), de la pression, de la nature de la surface et du liquide. Les expériences les plus récentes ([1]) ont permis de compter jusqu'à deux germes par millimètre carré à la pression atmosphérique, alors que les mesures antérieures ([2]), ([3]) ne dépassaient pas des densités de quelques germes par centimètre carré.

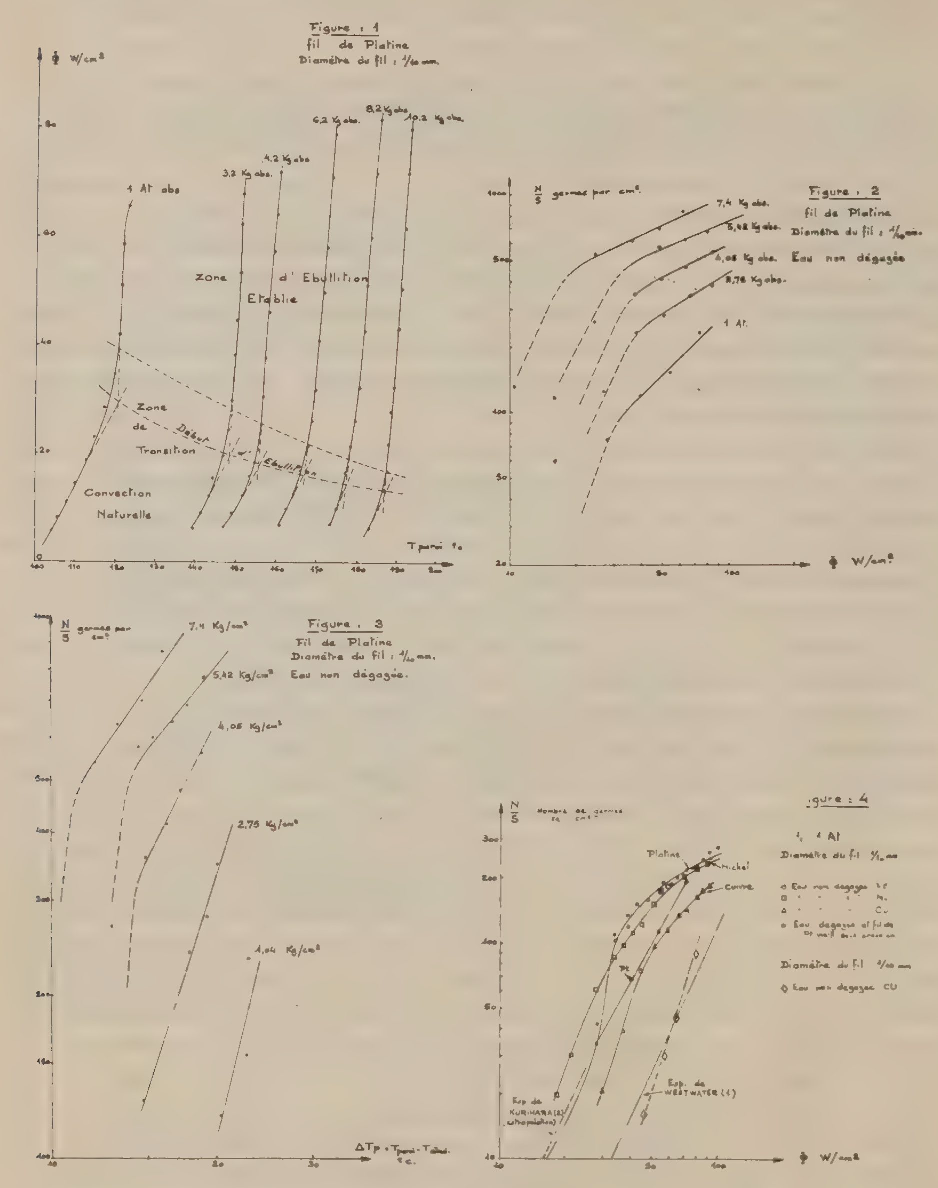
Dans le cadre d'une étude plus générale, nous avons été amené à utiliser des fils fins qui permettent un dénombrement facile : en effet, une densité de deux germes par millimètre carré conduit à une distance entre centres de 0,7 mm sur le plan et de 1,6 mm sur un fil de 1/10e de millimètre de diamètre. Par dénombrement des colonnes de bulles on peut facilement compter le nombre de centres actifs pendant le temps d'observation choisi.

La méthode du fil fin ne prend tout son intérêt que si les résultats sont valables pour d'autres géométries, en particulier le plan.

A cet effet, nous avons vérifié que, d'une part, nous avons sur le fil comme sur le plan une zone d'ébullition établie (*fig.* 1) où le transfert de chaleur, ne dépendant ni de la vitesse ni de la température du liquide, reste uniquement fonction de la température de paroi T_p, et que, d'autre part, dans ce domaine la population de germes N/S, comme le flux de chaleur Φ, ne varie qu'avec la température du fil. La mise en activité d'un germe, ne dépendant alors que de ce seul facteur, les courbes N/S (T_p) pour le fil et le plan seront confondues dans cette zone, dans la mesure où les dimensions du germe (quelques microns) seront petites devant le diamètre du fil. Par contre, l'expérience montre que les courbes $\Phi(T_p)$ sont voisines, mais non confondues car les bulles, ayant un diamètre de l'ordre du millimètre, sont grosses par rapport au fil. Il est donc à prévoir que les courbes N/S (Φ) seront différentes.

Les études préliminaires ont porté sur des fils de 1/10e de millimètre de diamètre, en platine le plus souvent, chauffés par effet Joule en courant continu. L'eau distillée (0,2 MΩ.cm à 20° C) est maintenue à la température voulue par un chauffage auxiliaire. Le fil sert également de thermomètre à résistance, ce qui permet, après étalonnage, de calculer la température de paroi. Les colonnes de bulles sont photographiées en

lumière réfléchie, le temps de pose étant de 1/25e de seconde. Les résultats expérimentaux obtenus permettent de tracer les courbes de la population de germes N/S en fonction soit du flux Φ (*fig.* 2), soit de la surchauffe à la paroi ΔT_p (*fig.* 3).



L'erreur sur le dénombrement ne dépasse pas 10 % dans le domaine étudié. A la pression atmosphérique les expériences sont reproductibles avec des fils de platine après quelques heures d'ébullition sur le fil (vieillissement de la surface). La nature du métal a une certaine influence, mais

on conserve le même ordre de grandeur pour la population de germes aux forts flux (*fig.* 4). Le vieillissement du fil sous pression et dans de l'eau dégazée modifie aussi la courbe N/S (Φ) en diminuant le nombre de germes à faible surchauffe d'amorçage (*fig.* 4). Nous avons mis en évidence l'influence du diamètre sur les courbes N/S (Φ) pour les fils de cuivre de diamètre de 1/10e et 3/10e de millimètre (*fig.* 4) et constatons que le fil de 3/10e de millimètre et le plan (expériences du Professeur Westwater) donnent des courbes très voisines.

Les essais se poursuivent notamment sous pression où les résultats expérimentaux étaient inexistants lorsque le flux dépassait 10 W/cm^2.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. F. Gaertner et J. W. Westwater, *Chem. Eng. Prog.*, 55, 1959, p. 59-61.

(2) MM. Kurihara et J. E. Myers, American Institute of Chemical Engineers, Atlantic City Meeting, Paper n° 20, 1959.

(3) L. M. Zysina-Molozhen, Atomic Energy Commission, translation 3405, p. 155-159.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Température de Debye de la glace.*
Note (*) de M. **André Kahane**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les mesures de chaleur spécifique de la glace entre 10 et 20° K conduisent à une température de Debye de 192°; à partir des valeurs des constantes élastiques de la glace on obtient une température de Debye de 127° pour la forme hexagonale; pour la forme cubique, un calcul basé sur des hypothèses simples donne une température de Debye de 194°.

Dans l'étude très complète de Giguère ([1]) sur les propriétés thermodynamiques de la glace, il apparaît que la variation de chaleur spécifique de la glace entre 10 et 20° K est correctement représentée par une courbe de Debye de température caractéristique $\theta_D = 192°$. En admettant que cette représentation est satisfaisante jusqu'au zéro absolu on peut se proposer de comparer cette valeur de θ_D avec une valeur θ_D déterminée à partir des constantes élastiques c_{ij} de la glace.

Gränicher ([2]) indique une valeur voisine de 100° pour θ_D calculé à partir des données de Jona et Scherrer ([3]).

Nous avons voulu, en utilisant ces données, calculer θ'_D à partir de relations théoriques classiques [notations de Blackman ([4])]

$$(1)\qquad \theta_D = c_m \frac{h}{k}\left(\frac{3}{4\pi V_a}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$(2)\qquad 3c_m^{-3} = \int (c_1^{-3} + c_2^{-3} + c_3^{-3})\frac{d\Omega}{4\pi},$$

où c_1, c_2, c_3, vitesses des ondes acoustiques longitudinales et transversales dans une direction XYZ, sont racines de l'équation aux vitesses

$$(3)\qquad 0 = \begin{vmatrix} -c\rho^2 + c_{11}X^2 + c_{66}Y^2 + c_{55}Z^2 & (c_{12}+c_{66})XY & (c_{31}+c_{55})XZ \\ (c_{12}+c_{66})XY & -\rho c^2 + c_{66}X^2 + c_{22}Y^2 + c_{44}Z^2 & (c_{23}+c_{44})YZ \\ (c_{31}+c_{55})XZ & (c_{23}+c_{44})YZ & -\rho c^2 + c_{55}X^2 + c_{44}Y^2 + c_{33}Z^2 \end{vmatrix}.$$

Des considérations de symétrie permettent de calculer aisément c_m, puis θ'_D,

$$c_m = 2{,}18.10^{5}\ \text{cm/s}. \qquad \theta'_D = 127°.$$

Cette valeur est manifestement trop faible; sans doute les valeurs des c_{ij} au voisinage de 0° K sont-elles différentes des valeurs de Jona et Scherrer à — 16° C; mais cela ne suffit pas à expliquer la différence et il faut introduire l'hypothèse d'une modification de structure.

C'est pourquoi nous avons cherché à déterminer la température θ'_D de Debye pour la *glace cubique* : les expériences de diffraction électronique ([5]) et de rayons X ([6]) montrent en effet l'existence d'une forme cubique de la

glace vers — 150° C. La forme stable de la glace à basse température est-elle hexagonale ou cubique ? La question n'est pas tranchée [7].

Aucune étude directe des constantes élastiques de la glace cubique n'a été faite; nous avons cherché à les évaluer indirectement de la manière suivante : un modèle dynamique de la glace hexagonale — adaptable à la glace cubique — permet de calculer les c_{ij} à partir de deux constantes de force K et G. Le calcul est d'abord fait pour la forme hexagonale; la comparaison des c_{ij} calculés et expérimentaux permet d'apprécier la qualité du modèle et de calculer les valeurs de K et G. Le calcul des c_{ij} est ensuite fait pour la forme cubique en utilisant les valeurs trouvées de K et G. On détermine enfin, grâce aux équations (3), (2) et (1), la valeur de θ''_D.

Le modèle utilisé dans cette étude diffère peu d'un modèle précédemment décrit [8]. Nous avons ajouté pour chaque groupe de 3 atomes d'oxygène voisins dans le réseau, un effet d'ouverture d'angle de valence caractérisé par une constante G. Nous avons calculé les c_{ij} pour la glace hexagonale en fonction de K et G. Des calculs analogues ont été faits par Penny [9] et Forslind [10]. Penny a calculé les c_{ij} à partir de deux paramètres α et β exprimant les effets des liaisons entre *atomes voisins*; elle a déterminé les valeurs numériques de α et β, puis les c_{ij} en utilisant les valeurs du module de Young et du rapport de Poisson $E = 9{,}8.10^{10}$ dynes.cm^{-2} et $\mu = 0{,}335$ déterminées par Northwood [11]. Nous avons suivi la même voie.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des c_{ij} calculés et expérimentaux en 10^{10} dynes.cm^{-2}.

	Penny.	Kahane.	Jona et Scherrer.
c_{11}	15,2	14,4	13,85
c_{33}	16,2	15,1	14,99
c_{44}	3,2	3,3	3,19
c_{31}	7	6,3	5,81
c_{12}	8	7	7,07

On détermine aussi les valeurs $K = 1{,}77.10^4$ dyne.cm^{-1}, $G = 0{,}034$ K. La concordance de nos résultats avec les valeurs de Jona et Scherrer est satisfaisante. Nous avons, en conséquence, calculé les c_{ij} de la glace cubique à partir des valeurs de K et G. Le calcul de θ''_D se fait suivant le même principe que pour la glace hexagonale. La résolution de l'équation (3) et le calcul de l'intégrale (2) sont moins simples; nous avons fait un calcul approché en déterminant les vitesses pour certaines directions [4].

En définitive, on trouve

$$c_m = 2{,}41.10^5 \text{ cm/s}, \qquad \theta''_D = 178^\circ$$

Nous avons précédemment déterminé la valeur de la constante K par une autre voie (effet Raman) [8] : la fréquence principale du *réseau* de la

glace, ν_R, est proportionnelle à $\sqrt{K}$. Le tableau ci-dessous résume nos résultats à différentes températures :

	— 10° C.	— 110° C.	— 190° C.
ν_R expérimental (effet Raman) (cm^{-1})........	212	226	230
K calculé en 10^4 dynes.cm^{-1}................	1,76	2	2,07

La valeur de K obtenue à partir de l'effet Raman est très voisine de la valeur de K déduite des c_{ij}. Cette concordance (à 1 %) est en partie fortuite car nous n'avons pas utilisé exactement le même modèle théorique dans les deux cas; mais on peut admettre la même loi de variation de K avec la température dans les deux cas. Dans cette hypothèse, c_m proportionnel à $\sqrt{K}$, donc à ν_R, doit augmenter de 8,5 % de — 10 à — 190° C, soit environ de 9 % de — 10° C au voisinage du zéro absolu, compte tenu de l'allure de la loi de variation : cela correspond à une température de Debye $\theta''_D = 194°$.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) P. A. Giguère, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 249.
(2) H. Gränicher, *Helv. Phys. Acta*, 29, 1956, p. 212.
(3) F. Jona et P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 35.
(4) M. Blackman, *Hand. Physik*, 7, n° 1, 1955, p. 325.
(5) M. Blackman et N. D. Lisgarten, *Adv. Phys.*, 7, 1958, p. 199.
(6) F. V. Shallcross et G. B. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 782.
(7) K. S. Pitzer et J. Polissar, *J. Chem. Phys.*, 60, 1956, p. 1140.
(8) A. Kahane, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 500.
(9) A. Penny, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 44, 1943, p. 423.
(10) E. Forslind, *Swedish Cement and Concrete Res. Inst. Proc.*, n° 21, 1954.
(11) T. D. Northwood, cité par A. Penny (9).

ACOUSTIQUE. — *Spectroscopie ultrasonore à fréquence continûment variable.* Note (*) de MM. **Roger Cerf**, **Raoul Zana** et **Sauveur Candau**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Description d'une méthode permettant de mesurer l'absorption des ultrasons dans un liquide à des fréquences continûment variables. Mise en évidence d'une brusque variation avec la fréquence de l'absorption spécifique d'une solution macromoléculaire.

Les mesures d'absorption ultrasonore dans les liquides sont généralement effectuées pour une série discrète de fréquences correspondant aux résonances (fondamentale et harmoniques) du cristal émetteur. Soupçonnant la possibilité de phénomènes qui apparaîtraient brusquement à une fréquence bien déterminée, ou du moins dans un domaine très restreint de fréquences, nous avons cherché à effectuer les mesures pour des fréquences continûment variables. L'interféromètre à épaisseur variable à deux cristaux, l'un émetteur, l'autre récepteur, fournit une telle possibilité.

Nous avons refait la théorie de cet interféromètre (elle sera publiée en détail ultérieurement), et nous avons constaté ce qui suit :

1° Si la fréquence est égale à l'une des fréquences de résonance des cristaux (supposés identiques entre eux), le premier maximum de tension entre les faces du cristal récepteur est obtenu pour une valeur l_1 de la distance l des deux cristaux égale à $\lambda/2$, où λ désigne la longueur d'onde dans le liquide; ce résultat est différent de celui de Musa [1] qui obtenait $l_1 = \lambda/4$.

2° Si la fréquence est différente des fréquences de résonance considérées ci-dessus l_1 varie selon une loi bien déterminée, et par ailleurs, la relation donnée par Musa [1] pour les fréquences de résonance des cristaux :

$$\frac{V_m}{V_M} = \mathrm{T}h(\alpha l + \beta)$$

reste valable; dans cette relation V_M et V_m désignent respectivement un maximum et un minimum de tension aux bornes du cristal récepteur, rapportés à la même valeur de l; α est le coefficient d'absorption (pour l'amplitude), et β une quantité indépendante de l variable avec la fréquence.

Ces différents résultats ont été confirmés par l'expérience; il faut toutefois noter que la valeur expérimentale de α en dehors des fréquences de résonance des cristaux peut être inférieure de 10 % à la valeur obtenue pour les fréquences de résonance. Mais nous avons vérifié que les valeurs relatives de α obtenues pour différents liquides en dehors des fréquences de résonance ne sont pas entachées d'erreur. Il est donc possible notamment, à l'aide de la méthode indiquée, de mesurer pour des fréquences continûment variables l'absorption spécifique $\alpha_{sp} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0\, c$ d'une solution; (α représente l'absorption de la solution, α_0 celle du solvant, et c la concentration).

Bien entendu les domaines de fréquence explorables sont limités de part et d'autre du fondamental et des harmoniques des cristaux, notamment par suite de la diminution de l'amplitude de vibration de l'émetteur.

La figure 1 montre les domaines de fréquence que nous avons pu explorer avec des quartz de fréquences fondamentales respectivement égales à 1,15, 1,93 et 2,94 Mc.

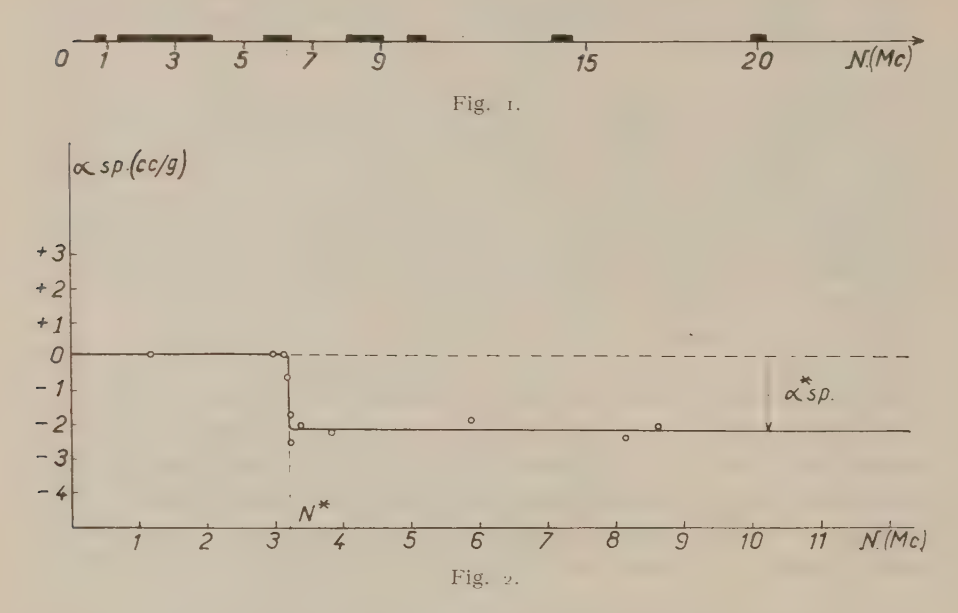


Fig. 1.

Fig. 2.

La figure 2 montre la variation en fonction de la fréquence N de l'absorption spécifique d'une solution d'un polystyrène sensiblement monodispersé, de masse moléculaire $M = 850\,000$ en solution dans le benzène à la concentration $c = 4{,}58$ g/100 cm³. L'absorption spécifique est nulle pour $N < 3{,}1$ Mc; pour $N > 3{,}2$ Mc elle est différente de zéro et indépendante de N. La courbe donnant α_{sp} en fonction de N est pratiquement en forme d'escalier, donc très différente des courbes généralement considérées comme caractéristiques d'un phénomène de relaxation. On appellera N^* la fréquence de transition, et α^*_{sp} la valeur de α_{sp} pour $N > N^*$.

Nous avons obtenu des résultats analogues pour des solutions plus diluées. Les lois de variation de N^* et de $[\alpha]^*$ (où $[\alpha] = \lim \alpha_{sp}$ pour $c = 0$) avec la masse moléculaire et la nature du solvant feront l'objet de publications ultérieures. On montrera en outre qu'il est possible, lorsque le soluté est un mélange de produits de différentes masses, d'obtenir à partir des variations de $[\alpha]$ avec N des renseignements sur la polydispersité.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) R. S. Musa, *J. A. S. A.*, 30, 1958, p. 215.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Propriétés ferroélectriques des titanates mixtes du système* $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$. Note (*) de MM. **Pao-Hsien Fang**, **Carl Robbins** et **Francis Forrat**, transmise par M. Louis Néel.

Les titanates mixtes de bismuth et de baryum du système $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$ sont ferroélectriques à la température ambiante. Nous décrivons les propriétés diélectriques que présentent les deux premiers d'entre eux (n = 1 et 2) dans la zone de température comprise entre — 194 et 800° C.

Au cours de leurs travaux sur les propriétés ferroélectriques du titanate de bismuth $Bi_4Ti_3O_{12}$ deux d'entre nous [1] ont émis l'hypothèse que le titanate mixte de bismuth et de baryum $Bi_4BaTi_4O_{15}$ pouvait être ferroélectrique. Nous avons poursuivi ces études sur des céramiques et des monocristaux.

Généralités. — On sait depuis les travaux de B. Aurivillius [2] que les oxydes $Bi_4Ti_3O_{12}$ et $Bi_4BaTi_4O_{15}$ ont des structures cristallines uniaxes dont le modèle évoque des empilements de « motif pérovskite » séparés par des motifs $Bi_2O_2^{2+}$. Ce type de structure est commodément décrit par la formule $Me_m O_2 Me'_m R_{(m+1)} O_{(3m+4)}$ dans laquelle m représente le nombre de « motifs pérovskites » adjacents, Me et Me′ les cations dodécacoordinés et R les cations hexacoordinés. Des études sont en cours pour préciser son domaine de validité, c'est-à-dire la valeur maximale de m. Les résultats que nous décrivons ont été obtenus sur les titanates mixtes $Bi_4BaTi_4O_{15}$ ($m = 3$) et $Bi_4Ba_2Ti_5O_{18}$ ($m = 4$) qu'on peut également écrire $Bi_4Ti_3O_{12}$, n-$BaTiO_3$, n = 1 et 2.

Préparation des échantillons. — Les céramiques étudiées se présentent sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur. On les obtient par compression à 1,5 t/cm² du mélange homogène des oxydes Bi_2O_3 et TiO_2 et du carbonate de baryum préalablement calciné quelques heures à 800° C. Un frittage à 50° C en dessous de la température de fusion (1 200° C pour $m = 3$, 1 150° C pour $m = 4$) leur donne une densité atteignant 90 % de la densité théorique.

Les monocristaux sont préparés en refroidissant lentement 1°/h le mélange fondu des oxydes jusqu'à 50° en dessous du point de fusion.

Céramiques et monocristaux sont ensuite métallisés, soit à l'argent, soit à l'alliage Ga/In.

Structures cristallines. — Pour $m = 3$, nous avons obtenu le composé décrit par B. Aurivillius.

Pour $m = 4$, l'étude des céramiques par diffraction de rayons X (technique Debye-Scherrer) montre qu'on est en présence d'un composé

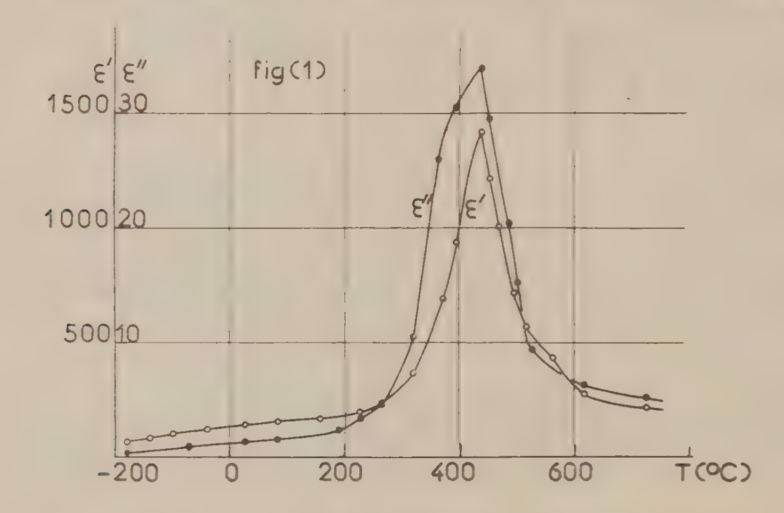
défini isotype des précédents. Les paramètres a et c sont cependant différents. Nous ne pouvons pas les préciser pour l'instant. En raison de la complexité de la structure, il est nécessaire de faire une étude sur un monocristal.

Propriétés diélectriques. — Les techniques de mesure ont été décrites antérieurement ([1]). Elles consistent essentiellement :

— d'une part, à mesurer la constante diélectrique (ε' et ε'') à l'aide du Q-mètre en fonction de la température depuis — 190° C jusqu'à 800° C;

— d'autre part, à relever la polarisation sur un cycle d'hystérésis obtenu à l'aide du montage Sawyer-Tower.

Étude de $Bi_4BaTi_4O_{15}$. — Les valeurs expérimentales de ε' et ε'' en fonction de la température à la fréquence de 20 MHz sont données (*fig.* 1).



Sur une céramique à 25° C, nous avons relevé une polarisation rémanente de 1,2 μ Cb/cm² et un champ coercitif de 20 kV/cm. Dans les mêmes conditions, un monocristal présente un cycle d'hystérésis carré. On en déduit que cet oxyde est ferroélectrique en dessous de 438° C.

Des mesures de piézoélectricité ([2]) ont été effectuées à 20° C dans la bande 10 MHz sur des céramiques préalablement polarisées à 100° C par application d'un champ de 30 kV/cm pendant 10 mn.

Les valeurs obtenues du couplage radial $\delta_r = 0{,}41 \cdot 10^{-8}$ C. G. S. et du facteur de qualité Q = 650 sont sensibles, d'une part à la préparation de l'échantillon et, d'autre part, au processus de polarisation.

Aux températures supérieures à 438° C, les pertes sont importantes et il est nécessaire d'opérer à des fréquences plus élevées pour savoir si la phase est ferro ou paraélectrique.

Étude de $Bi_4Ba_2Ti_5O_{18}$. — A l'aide des techniques précédentes, nous avons montré que cet oxyde est ferroélectrique en dessous de 410° C

(température de transition). La constante diélectrique des céramiques et leur polarisation rémanente sont du même ordre de grandeur que celles de $Bi_4Ba\,Ti_4O_{15}$.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) P. H. Fang et C. Robbins, *Phys. Rev.* (sous presse).
(2) B. Aurivillius, *Ark. f. Kemi*, 2, 1950, p. 519.
(3) W. Gerson, Cleavite C° (U. S. A.), (Communication privée).

(National Bureau of Standards, Washington, D. C., U. S. A. et Centre d'Études nucléaires, Grenoble, France.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Isolateur à grenat d'yttrium utilisant une ligne à bandes.* Note de M. **Viet Nguyen Tuong**, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe de l'isolateur. — L'emploi des ferrites dans un guide pour obtenir un effet non réciproque nécessite la présence de champs tournants d'ultra-haute fréquence. Un tel champ n'existe pas dans une ligne à bande [1], [2], où l'onde se propage en mode T. E. M. Mais en plaçant deux telles lignes côte à côte comme l'indique la figure 1 et en y faisant circuler deux ondes

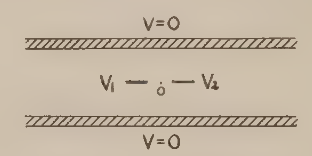


Fig. 1. — V_1 et V_2 sont en quadrature de phase.

déphasées de $\pi/2$, Fix [3] a montré qu'il existe au-dessus et au-dessous du point O, une zone où l'onde est polarisée circulairement. On peut alors placer une tige de ferrite dans une de ces deux zones et en l'aimantant par un champ magnétique longitudinal convenable on obtient un effet non réciproque. Nous avons construit et étudié en détail un isolateur complet (*fig.* 2) conçu suivant ce principe; il comprend un diviseur de

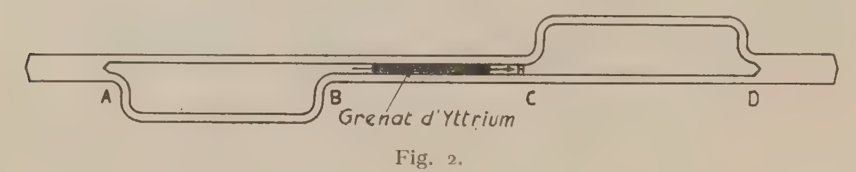


Fig. 2.

puissance, un déphaseur de $\pi/2$, un tronçon de ligne à deux bandes centrales suivi d'un deuxième déphaseur et d'un diviseur de puissance. L'onde directe, arrivant de gauche, se divise en deux ondes en A. Entre A et B, ces dernières suivent deux chemins différents dont la longueur diffère de $\lambda_g/4$. A la sortie de B, elles sont déphasées de $\pi/2$. Il en est de même pour l'onde inverse, venant de D.

Réalisation de l'appareil. — Nous avons construit l'appareil avec de la bande de cuivre de 1/10e de millimètre d'épaisseur, découpée suivant la forme de la figure 2; elle est placée en sandwich entre deux plaques de téflon de 5 mm; le tout est serré entre deux plaques de cuivre. Les dimensions ont été calculées pour avoir une ligne de 50 Ω en dehors de AD et deux lignes de 100 Ω entre A et D. L'écartement des deux bandes entre B

et C a été choisi égal à 3,5 mm. Nous avons réalisé les transitions coaxial-ligne à bande à l'aide de fiches du type N.

Résultats. — Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'une ligne de mesure coaxiale classique. Le champ magnétique est fourni par un long solénoïde et il est homogène à 1 % près sur toute la longueur du grenat d'yttrium (longueur, 40 mm; diamètre, 2,3 mm). En absence du champ magnétique, le taux d'ondes stationnaires d'entrée est inférieur

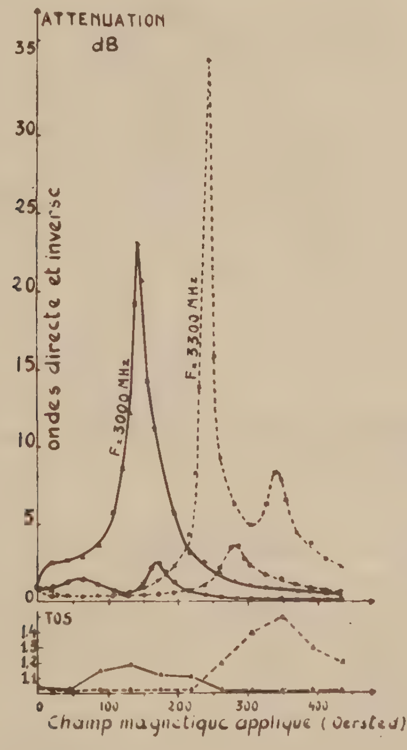


Fig. 3.

à 1,1 dans toute la bande de 2 900 à 3 400 MHz et la perte d'insertion inférieure à 1 dB. La figure 3 représente les résultats mesurés; nous avons tracé les courbes donnant les atténuations inverse et directe ainsi que le taux d'ondes stationnaires en fonction du champ magnétique appliqué à deux fréquences fixes, 3 000 et 3 300 MHz. A 3 000 MHz, la courbe d'atténuation inverse a une allure normale, ayant une seule résonance à 145 Oe. A cette valeur du champ, l'atténuation inverse est de 23 dB, l'atténuation directe 1 dB et le taux d'ondes stationnaires 1,16. Par contre, à 3 300 MHz, nous observons deux résonances : à 245 et à 345 Oe. La première est assez intéressante : atténuation inverse élevée, 35 dB; atténuation directe relativement faible, 1,2 dB et le taux d'ondes stationnaires raisonnable :

1,12. Nous avons ensuite procédé à une série de mesures en prenant comme variable, la fréquence. De 3 050 à 3 400 MHz, nous observons toujours deux résonances. Nous avons tracé, pour chaque résonance, la courbe donnant le champ magnétique appliqué en fonction de la fréquence (*fig.* 4). Ces deux courbes sont séparées par un écart de champ variant entre 70 et 100 Oe. La figure 5 donne les atténuations inverse et directe en fonction de la fréquence (le champ magnétique étant

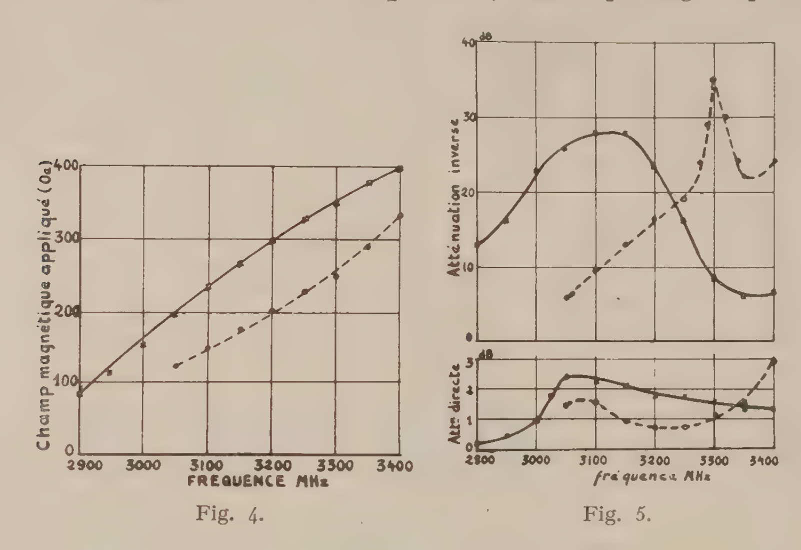


Fig. 4. Fig. 5.

variable). La courbe d'atténuation inverse correspondant à la première résonance présente un maximum vers 3100 MHz mais l'atténuation directe est alors assez élevée. Celle qui correspond à la deuxième résonance présente un pic accentué à 3 300 MHz. C'est la plus intéressante dans la zone de 3 200 à 3 350 MHz.

Ce qui retient particulièrement notre attention dans cette étude est la présence de deux pics de résonance; nous essayons présentement d'interpréter ce phénomène.

(¹) R. M. Robert, *I. R. E. Trans. M. T. T.*, 3, March 1959, p. 1-9.
(²) J. M. C. Dukes, *P. I. E. E.*, 105 B, 1958, p. 155-172.
(³) O. W. Fix, *I. R. E. Conv. Rec.*, part 5, 1956, p. 99-105.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le problème de l'adaptation.* Note de MM. **Louis Castagnetto** et **Jean-Claude Matheau**, présentée par M. Léopold Escande.

On détermine, à l'aide du diagramme de Smith, les conditions d'adaptation optimale d'une charge à un élément actif lorsque les domaines de variation des impédances sont préalablement imposés.

Soient $R_0 + j X_0 = |Z_0| e^{j\zeta_0}$ l'impédance du générateur, $R + j X = |Z| e^{j\zeta}$ celle de la charge et $S = x + j y$ son coefficient de réflexion.

$|E| e^{j\varphi}$ étant l'amplitude complexe de la force électromotrice du générateur, la puissance complexe absorbée par la charge s'écrit

$$\Pi = P + jQ = \frac{|E|^2}{8Z_0^*}(1+S)(1-S^*) = \frac{|E|^2}{8Z^*}|1+S|^2.$$

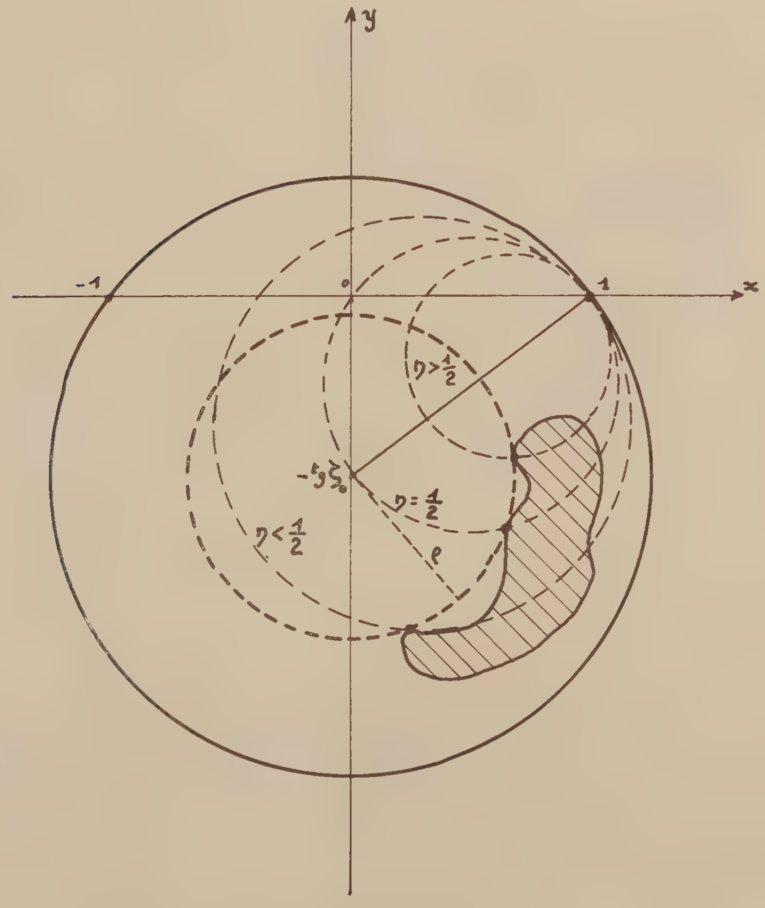


Fig. 1.

Alors :

$$P = \frac{E^2}{8R_0}(1 - \rho^2 \cos^2 \zeta_0) = \frac{E^2}{8R} d^2 \cos^2 \zeta_0,$$

où ρ est, dans le plan du coefficient de réflexion, la distance du point S au point (o, — tg ζ_0) et d la distance du point S au point (— 1, o).

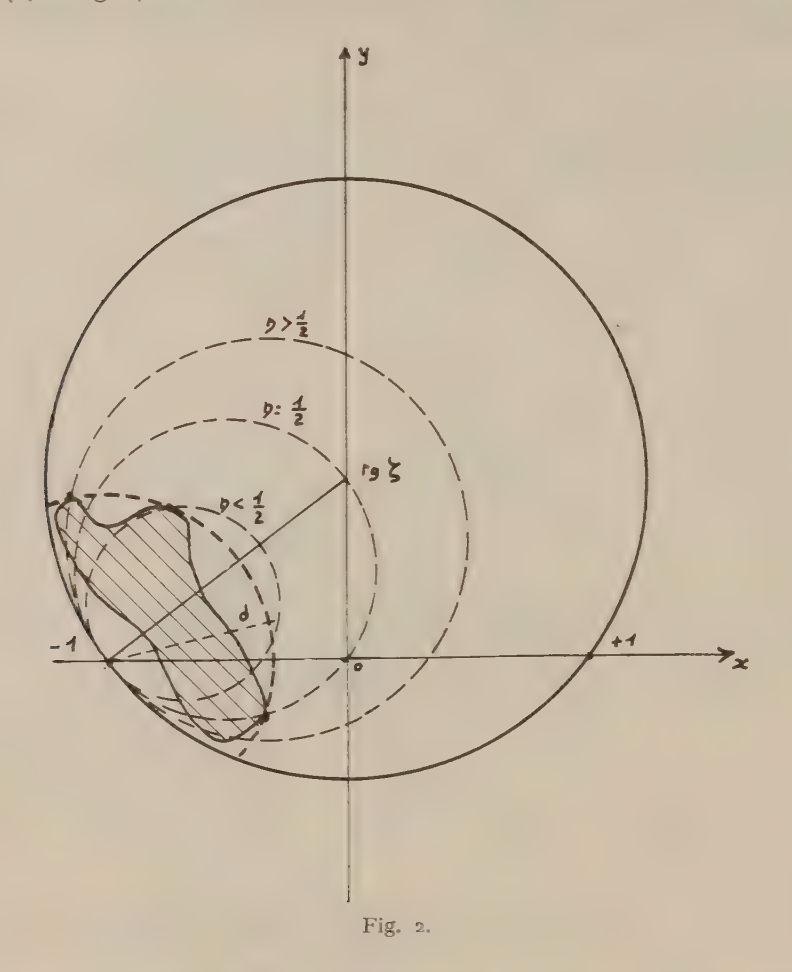


Fig. 2.

L'impédance du générateur étant donnée ainsi que le domaine de variation de S la puissance maximale absorbée par la charge sera obtenue aux points S où ρ atteint sa borne inférieure. On peut alors choisir, parmi l'ensemble des points donnant la valeur maximale, ceux qui correspondent au rendement maximal.

Le rendement s'écrit

$$\eta = \frac{R}{R - R}.$$

Les courbes à rendement constant (R constant dans le plan des impédances) se transforment par l'homographie donnant S en un faisceau de cercles tangents au point (1, 0) centrés sur le segment [(0, — tg ζ_0), (1, 0)].

L'ensemble de ces cercles figurant dans le diagramme de Smith, la détermination de l'adaptation optimale est alors immédiate (*fig.* 1).

D'une façon similaire, si l'impédance Z est donnée ainsi que le domaine de variation de S, l'impédance variable étant maintenant Z_0, la puissance maximale absorbée par la charge sera obtenue aux points S où d atteint sa borne supérieure. Les courbes à rendement constant forment un faisceau de cercles tangents au point (— 1, 0) et centrés sur le segment [(— 1, 0), (0, tg ζ)].

Le choix du point donnant la puissance maximale avec le rendement maximal se fait encore immédiatement (*fig.* 2).

Si les domaines de variation sont donnés dans le plan Z il suffit de passer au plan S pour résoudre le problème.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif électronique permettant la mesure de la phase d'une impulsion de tension par rapport à l'origine de on signal porteur périodique basse-fréquence.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Jean Cava**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent un dispositif électronique se distinguant des circuits classiques de mesure de phase entre deux tensions, en ce sens qu'il permet également la mesure de la phase d'une variation brusque ou d'une impulsion par rapport à l'origine de la tension qui la porte.

Le dispositif proposé, outre la mesure de la phase entre deux tensions quelconques périodiques et la mesure des angles d'amorçage des thyratrons par rapport à une référence connue, permet de déterminer l'angle de phase d'un « accident » présenté par une tension périodique quelconque par rapport à son origine. C'est cette dernière propriété qui fait l'objet de la présente Note.

Le dispositif proposé comporte trois voies A, B et C, les voies A et C étant identiques et constituées par : un écrêteur (1), un « trigger » de Schmitt (2), un différentiateur (3), un écrêteur-amplificateur (4), aboutissant à l'élément commun de mesure, une bascule Eccles-Jordan (5) (*fig.* 1).

La voie B comporte un sélecteur d'impulsion (7), un circuit de coïncidence « et » (8) et un étage d'orientation à diode (9).

Sur la voie A un dispositif déphaseur (6) permet de régler la phase du signal à appliquer à cette voie.

Soit une tension porteuse d'une impulsion dont nous désirons mesurer l'angle de phase φ par rapport à une origine connue :

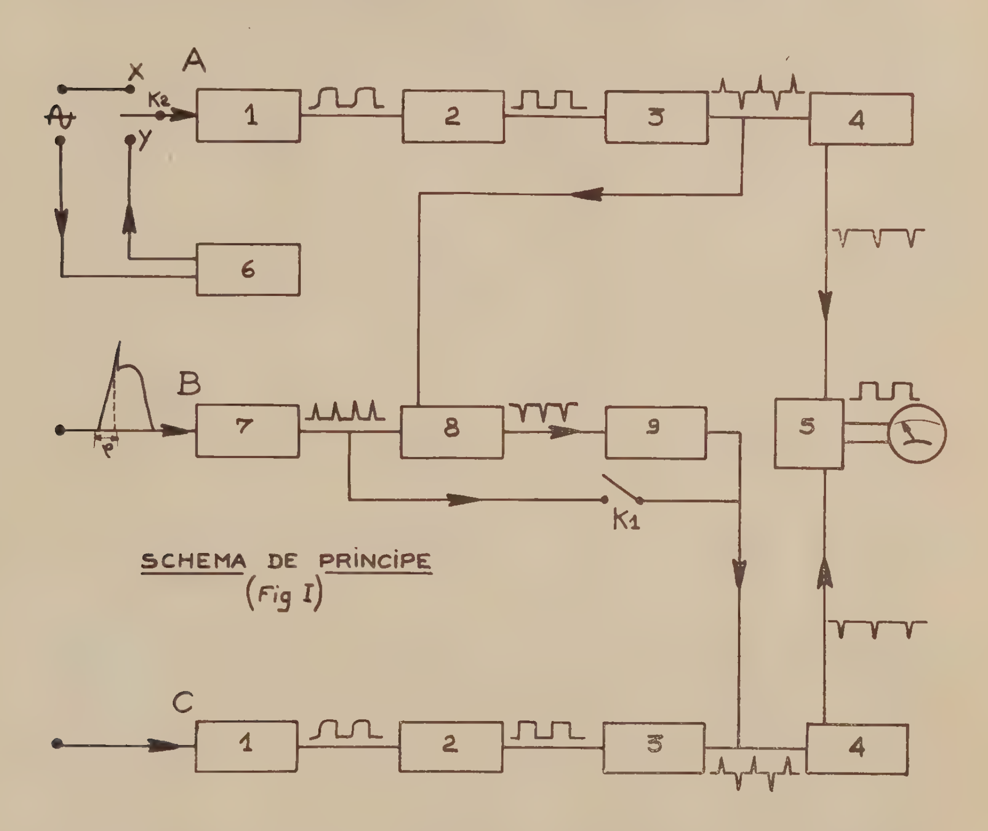
L'impulsion est isolée à l'entrée de la voie B par (7) derrière lequel on l'oriente de telle sorte qu'elle soit positive, elle est ensuite dirigée, par la fermeture de K^1 sur (4) de la voie C et aboutit en (5) pour la mesure de la phase.

Simultanément, on applique une tension sinusoïdale de référence à la voie A, K_2 étant sur X, laquelle tension, après mise en forme par (1), (2), (3) et (4), est également appliquée à (5). La tension moyenne fournie par (5) est fonction du déphasage des deux signaux qui lui sont appliqués.

Pour obtenir une impulsion, correspondant au passage par zéro de la tension de référence, appliquée à la voie A ; cette tension (ayant une amplitude suffisante), est écrêtée par une double triode-écrêteuse à liaison cathodique (1), délivrant sur son anode de sortie un signal sensiblement carré d'amplitude maximale constante, d'environ 10 V. Le signal, ainsi obtenu, attaque un « trigger » de Schmitt (2) présentant un seuil de déclenchement de 1 V, positif, lui assurant une bonne stabilité. Ce « trigger » délivre une tension carrée, dont les flancs sont toujours identiques, quelle que soit l'amplitude de la tension appliquée au dispositif.

La tension délivrée par (2) est différenciée par un circuit R. C. (3) et le train d'impulsions, ainsi obtenu, est sélecté en polarité par le redresseur-amplificateur (4).

Les impulsions négatives provenant des plaques des tubes (4) attaquent les deux grilles de la bascule d'Eccles-Jordan (5), qui délivre, sur une de ses anodes, une tension moyenne proportionnelle au déphasage que présente l'impulsion considérée, dans la voie B, par rapport à l'impulsion de référence fournie par la voie A.

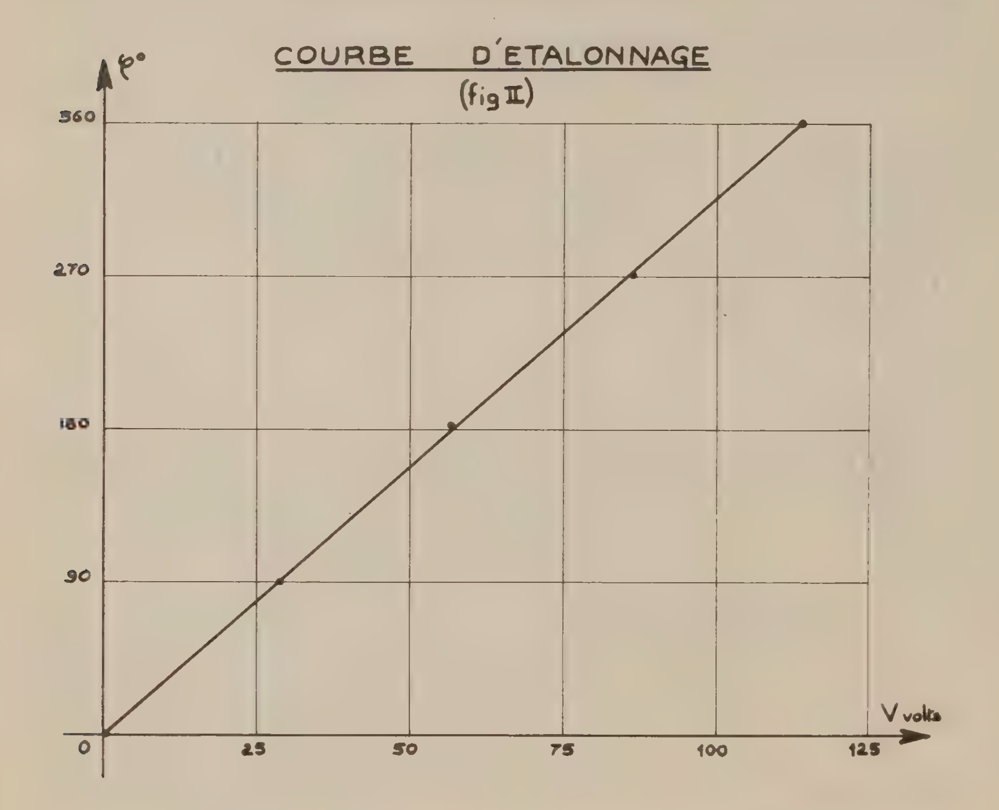


Envisageons le cas où la tension porteuse présente plusieurs impulsions ou variations brusques; pour pouvoir comparer l'une quelconque d'entre elles, à l'impulsion d'origine, on introduit deux éléments nouveaux : un déphaseur (6) et un circuit de coïncidence (8), en ouvrant la clé K_1 et en fermant K_2 sur Y.

La méthode de mesure sera alors la suivante : la tension sinusoïdale de référence est appliquée au déphaseur (6) et subit la mise en forme dans la voie A et le train d'impulsions issu de (3) est injecté à l'une des deux grilles du circuit de coïncidence (8).

Le train d'impulsions sélectées par (7) de la voie B est dirigé sur la seconde grille du circuit (8).

Lorsque l'impulsion positive correspondant à l'origine et l'impulsion considérée sont en phase, le circuit (8) est conducteur et l'on recueille sur son anode une impulsion négative, convenablement polarisée par la diode (9), qui est appliquée à l'écrêteur-amplificateur (4) de la voie C. Le signal ainsi obtenu est injecté au circuit (5) de comparaison, qui reçoit simultanément l'impulsion d'origine. L'appareil de mesure indique alors



un déphasage nul, puisqu'il y a coïncidence entre les deux impulsions de la voie A et B.

Il ne reste plus qu'à mesurer le déphasage entre l'entrée et la sortie du déphaseur, à l'aide de la troisième voie C.

Pour les déphasages de valeurs remarquables 90, 180, 270 et 360°, déterminées à l'oscillographe cathodique, le dispositif de mesure a indiqué les valeurs portées sur la courbe d'étalonnage ci-dessous (*fig.* 2).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(*E. N. S. E. E. H. T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul des trajectoires ioniques dans une source d'ions de type Nier, en présence d'une induction magnétique auxiliaire.* Note (*) de M. **Jean Chantreau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La méthode de calcul exposée dans une précédente Note [1], est appliquée au calcul des trajectoires ioniques dans une source d'ions de type Nier. Pour une configuration simple de source, les résultats théoriques obtenus par cette méthode de Gans modifiée sont confrontés avec le calcul direct des trajectoires ioniques.

P_0, P_1, P_2 sont les trois électrodes d'une source classique de type Nier. T est la trace, dans le plan de section principale zOx, du pinceau infiniment mince d'électrons ionisants. Les fentes sont supposées infiniment longues et les électrodes d'épaisseur négligeable; nous ne tenons pas compte des effets de charge d'espace.

Les ions, créés dans le plan TOy sans vitesse initiale, sont soumis à l'action des champs électriques $\vec{E}_1$ entre P_0 et P_1 et $\vec{E}_2$ entre P_1 et P_2 ($E_2 \gg E_1$). Nous avons supposé les champs $\vec{E}_1$ et $\vec{E}_2$ uniformes. Enfin, l'ensemble de la source est plongé dans le flux de l'induction magnétique $\vec{B}$ uniforme et normale au plan de section principale (*fig.* 1).

Nous avons déterminé, dans ces conditions, et pour diverses valeurs de $\vec{B}$ ($B = 0$, 50, 100, et 500 Gauss), les trajectoires complètes entre T et P_2, de particules ionisées de masse $m = 40$, de charge $+e$. Pour chaque valeur de $\vec{B}$, nous avons calculé la trajectoire centrale passant par le centre O_1 de S_1 et les deux trajectoires passant par les points $x = \pm s_1/2$ de la fente S_1.

Trajectoires entre T *et* P_1. — Les ions, émis en T sans vitesse initiale, ne possèdent pas en son voisinage immédiat une énergie cinétique suffisante pour que nous puissions utiliser notre méthode de calcul [2]. Cependant dans l'hypothèse où $\vec{E}_1$ est uniforme, les trajectoires peuvent être calculées directement. Ce sont, en effet, des arcs de cycloïdes d'équations paramétriques

$$x = \frac{mE_1}{eB^2}\left(\frac{eB}{m}t - \sin\frac{eB}{m}t\right), \tag{1}$$

$$z = \frac{mE_1}{eB^2}\left(1 - \cos\frac{eB}{m}t\right). \tag{2}$$

Du fait de leur vitesse initiale nulle et de l'uniformité supposée de $\vec{E}_1$, les ions issus des différents points de T décrivent des trajectoires parallèles et atteignent la fente S_1 sous le même angle d'incidence.

La réfraction sur S_1 a été calculée par la formule [3] :

$$x'_{S_1^+} = x'_{S_1^-} + x_S \frac{(V'_{P_1^-}) - (V'_{P_1^+})}{2V_{P_1}},$$

où V_{P_1} est le potentiel en O_1 donné par la formule de Straschkewitch [4].

Trajectoires entre P_1 *et* P_2. — Nous avons déterminé les trajectoires ioniques prolongeant les précédentes, à l'aide de la méthode de Gans élargie, en limitant à un seul le nombre des intervalles, $\vec{E}_2$ étant supposé uniforme dans cette région de la source. On obtient ainsi les trajectoires des figures 2, 3, 4 et 5 correspondant aux diverses valeurs de $\vec{B}$.

Sur cet intervalle, nous avons confronté les trajectoires ainsi obtenues avec celles fournies par le calcul direct : avec les hypothèses faites, les trajectoires entre P_1 et P_2 sont en effet des trochoïdes, qu'on peut calculer directement, bien que ce calcul soit beaucoup plus long.

Les deux méthodes fournissent des résultats concordants à moins de 1 % près, pour les ordonnées et à 5 % pour les angles. La méthode que nous proposons implique en effet qu'on puisse négliger un terme en $B v_x$ devant E_2 ce qui est effectivement légitime avec les valeurs numériques choisies, particulièrement pour $\vec{B}$.

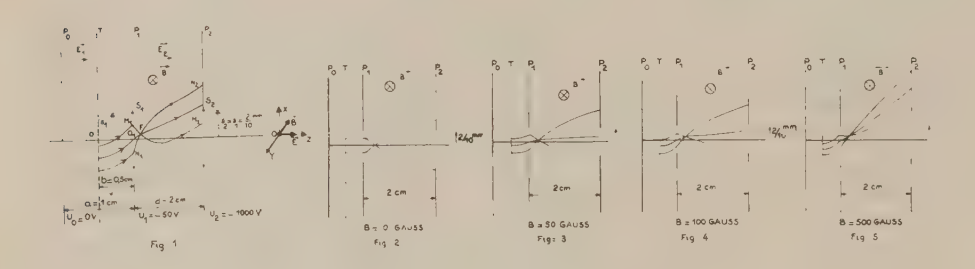


Fig 1 Fig 2 Fig 3 Fig 4 Fig 5

Nous pouvons en outre faire les remarques suivantes :

1° Les trajectoires ainsi établies montrent que la présence de $\vec{B}$ provoque évidemment une déviation importante de l'ensemble du faisceau ionique, pouvant entraîner son occultation plus ou moins complète;

2° Les angles d'ouvertures du faisceau ionique à l'entrée et à la sortie de l'intervalle P_1P_2 sont liés par une relation indépendante de $\vec{B}$:

$$(x'_{M_2^-}) - (x'_{N_2^-}) = \left(\frac{V_{P_1}}{V_{P_2}}\right)^{\frac{1}{2}} [(x'_{M_1^+}) - (x'_{N_1^+})]$$

La réfraction sur S_1 est aussi indépendante de $\vec{B}$. En conséquence, compte tenu des hypothèses du calcul, l'angle d'ouverture du faisceau ionique arrivant sur P_2 est indépendant de $\vec{B}$.

3° Les trajectoires ioniques convergent en un foyer F, tout au moins tant que celui-ci se produit non loin de la fente S_1, ce qui correspond bien au cas actuel où $E_2 \gg E_1$. Pour un ion de masse donnée, x_F augmente avec $\vec{B}$, alors que z_F reste constant.

4° Enfin, d'après l'équation différentielle des trajectoires [(2), formule (5)] des ions de charges spécifiques différentes, soumis à des inductions magnétiques $\vec{B}$ telles que le rapport $B/\sqrt{m}$ soit conservé, décrivent des trajectoires identiques. Par suite on pourra faire correspondre les trajectoires des figures 3 et 4 à une induction unique B = 100 gauss par exemple, mais avec les indexations respectives $m = 160$ et 40. La distance focale z_F étant pratiquement indépendante de m, on aura donc dans le plan focal un véritable microspectre de masses (à condition, bien entendu, de rester dans l'approximation de Gauss).

L'extension de la méthode de Gans aux champs électriques et magnétiques croisés est d'un emploi beaucoup plus commode et rapide que le calcul direct des trajectoires trochoïdales. Elle implique, cependant, pour être acceptable, que l'induction $\vec{B}$ ne soit pas trop forte, sinon le terme en $B\rho_{x}$ n'est plus négligeable; d'autre part, la déviation du faisceau devenant importante, l'approximation de Gauss risquerait de ne plus être suivie. La méthode proposée n'est donc valable que pour des valeurs faibles de l'induction; moyennant quoi, on pourra se rapprocher des trajectoires réelles en multipliant le nombre de pas.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) STRASCHKEWITCH, *J. Phys.*, U. R. S. S., 3, 1940, p. 507.

(2) R. VAUTHIER et J. CHANTREAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1744.

(*Laboratoire de Spectrographie de Masse, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode électrolytique simple de préparation des lames métalliques minces pour l'examen direct au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Noël Azam**, **Maurice Bouleau** et **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'amincissement de nombreux métaux et alliages, y compris l'uranium et le zirconium, est obtenu à l'aide d'une cathode filiforme déplacée manuellement devant l'échantillon au sein d'un électrolyte capable de polir sous faible intensité. Ce procédé, qui peut aussi convenir au préamincissement, présente plusieurs avantages sur les techniques électrolytiques classiques.

Les méthodes actuelles d'amincissement électrolytique en vue de l'observation directe au microscope électronique [1] nécessitent un appareillage plus ou moins compliqué. D'autre part, la manipulation des éprouvettes est souvent délicate (isolement partiel, montage sur support). En outre, les électrolytes qui sont des bains de polissage travaillent, en général, sous une densité de courant élevée atteignant ou dépassant même 1 A/cm².

De ce fait, l'appréciation du stade optimal n'est guère facile, et l'on doit craindre un échauffement non négligeable à l'interface métal-électrolyte.

L'expérience a prouvé que ces divers inconvénients pouvaient être minimisés avec le dispositif et les nouveaux électrolytes que nous proposons.

Cellule. — Elle est constituée par un petit cristallisoir contenant un volume d'électrolyte qui, souvent, ne dépasse pas 20 à 30 cm³.

La cathode est un fil de nickel de 1 mm de diamètre, roulé en hélice dans un tube de verre pyrex de 4 à 8 mm de diamètre intérieur, de manière que son extrémité inférieure rectiligne soit centrée et en retrait de 1 à 5 mm par rapport à l'ouverture de ce tube.

Électrolytes. — Deux compositions conviennent à la plupart des cas. La première qui est une solution à 10 %, en volume, de $HClO_4$ ($d = 1,61$) dans l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol (« butylcellosolve ») s'applique par exemple à Al, Mg, Fe, Ni, Zr, U et aux aciers. La seconde qui contient, en volume, 10 parties de H_3PO_4 (à 85 %); 4 parties d'alcool éthylique à 96°; 4 parties de butylcellosolve; 0,2 partie d'eau est utilisée avec les métaux cuivreux et l'uranium.

Mode opératoire. — L'échantillon, qui sera de préférence un ruban mesurant 25 à 40 mm de longueur, 8 à 15 mm de largeur et quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, maintenu avec une pince assurant le contact électrique, est immergé dans le bain (*fig.* 1). Après réglage de la tension (40 V au moins pour le premier électrolyte et 10 à 15 V pour le second), la cathode est approchée du ruban à la distance convenable, comprise selon les cas entre une fraction de millimètre et plusieurs millimètres, puis déplacée devant la région à amincir. Cette opération de balayage, par

passes plus ou moins rapides, est répétée alternativement sur les deux faces du spécimen. L'électrolyse est arrêtée lorsqu'apparaissent de nombreux petits trous (aspect en « dentelle » caractéristique). Ce stade

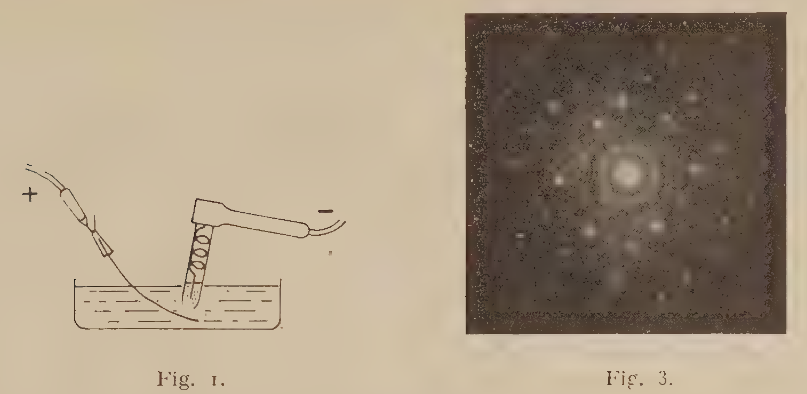


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Dispositif d'amincissement électrolytique.
Fig. 3. — Spectre de microdiffusion d'un uranium laminé et recristallisé. Amincissement dans l'électrolyte phosphorique.

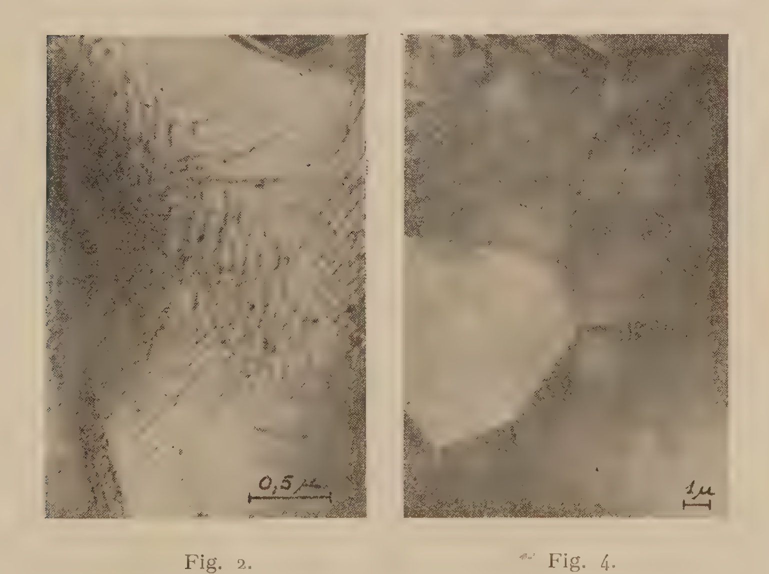


Fig. 2. Fig. 4.

Fig. 2. — Magnésium laminé (G × 30 000).
Fig. 4. — Uranium laminé et recristallisé. Amincissement dans l'électrolyte phosphorique.

est facile à apprécier, car la surface reste constamment observable et l'électrolyse peut être reprise à tout moment. Les meilleures plages se situent vers les bords, et il n'est pas rare que des fragments d'épaisseur convenable se détachent et puissent être récupérés, comme dans la

technique d'amincissement sur appareil semi-automatique ([2]). Le lavage s'effectue par plusieurs passages successifs dans l'eau puis dans l'alcool pur.

Remarques. — 1. Vis-à-vis du dispositif de la cathode à pointe de Bollmann ([3]) la présence du tube-enveloppe et sa mobilité permettent de régler la distance minimale entre les électrodes, d'agiter le bain et d'agir à tout instant sur la répartition du champ électrique. Il faut préciser que le diamètre de ce tube doit assurer le dégagement aisé des gaz cathodiques, et que son ouverture est nettement plus petite que la largeur du ruban.

2. Bien que l'échauffement de l'anode soit déjà limité par l'agitation et la faible valeur de l'intensité du courant — comprise entre 20 et 80 mA/cm^2 — il est avantageux, surtout pour l'uranium et le zirconium très sensibles à l'oxydation, d'augmenter le volume du bain, de maintenir sa température vers + 5° C et de déplacer la cathode par passes très brèves largement espacées dans le temps.

3. Quand l'épaisseur de départ est très faible ($\leq$ 0,01 mm) les lames minces sont de meilleure qualité et s'obtiennent plus aisément, d'où l'intérêt d'un préamincissement assez poussé, d'ailleurs réalisable avec les mêmes moyens. Toutefois, la tension et éventuellement la composition de l'électrolyte seront modifiées afin d'augmenter la vitesse de dissolution.

Résultats. — Les figures 2 et 4 fournissent un exemple d'images électroniques. Les feuilles minces d'uranium s'oxydent très vite à l'air mais restent stables pendant plusieurs heures au sein de l'électrolyte refroidi. Néanmoins, et comme dans les travaux antérieurs ([4]), il n'a pas été possible d'obtenir des images pour lesquelles le diagramme de diffraction ne révèle la présence d'oxyde (anneaux continus au centre de la figure 3). D'autre part, nous avons observé qu'on pouvait par chauffage au moyen du faisceau provoquer la transformation plus ou moins complète du métal en UO_2 ou UC.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) P. M. KELLY et J. NUTTING, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 385.

([2]) P. MIRAND et A. SAULNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

([3]) W. BOLLMANN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1588.

([4]) A. SAULNIER et P. MIRAND, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2351; J. SILCOX, *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, Springer-Verlag, Berlin, 1959, p. 552.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Générateur d'impulsions rectangulaires alternatives.* Note (*) de M. **Christian Maizières**, transmise par M. Louis Néel.

Deux thyratrons associés en parallèle inverse sont rendus successivement conducteurs pendant un court intervalle de temps au voisinage du maximum de chaque alternance de la tension sinusoïdale d'alimentation. Aux bornes du récepteur inséré entre la source et les deux tubes, on dispose alors d'impulsions de tension rectangulaires alternatives, d'amplitude et de durée réglables.

Principe de l'appareil. — Une source d'impédance interne négligeable, de tension sinusoïdale u d'amplitude U_m réglable, alimente le circuit d'utilisation Z en série avec deux thyratrons Th_1 et Th_2 associés en parallèle inverse (*fig.* 1).

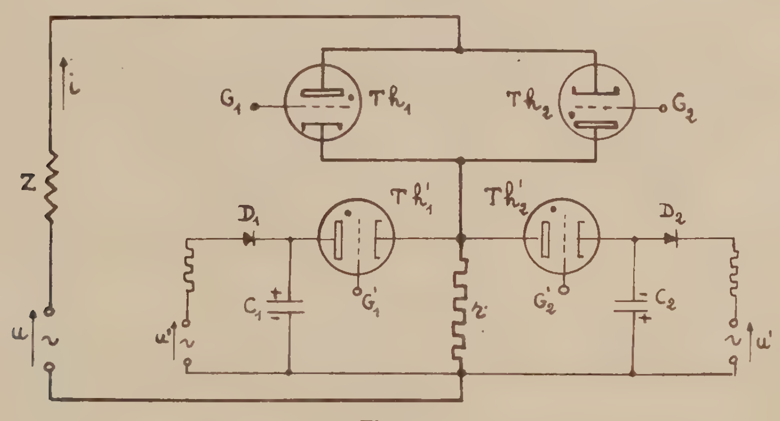


Fig. 1.

Les grilles G_1 et G_2 sont polarisées par des impulsions de tension très brèves, déphasées entre elles de 180°, superposées à une tension continue négative. Les amorçages respectifs des tubes Th_1 et Th_2 se produisent, au cours de chaque période T de u, aux instants t_1 et t_2 (*fig.* 2).

Leurs extinctions aux instants t'_1 et t'_2 s'obtiennent en rendant brusquement négative la tension entre anode et cathode. A cet effet on provoque à travers le thyratron auxiliaire Th'_1 (ou Th'_2) la décharge d'un condensateur (C_1 ou C_2) de capacité C sur une résistance de très faible valeur r en série avec le récepteur Z. La polarisation des grilles G'_1 et G'_2 est réalisée de la même façon que précédemment.

La charge des condensateurs s'effectue sous une même tension sinusoïdale u', en opposition de phase avec u, à travers une résistance en série avec un redresseur (D_1 ou D_2).

Si Z est une résistance pure R, on dispose aux bornes de celle-ci, d'impulsions alternatives à flancs verticaux, de durée $\theta = t'_1 - t_1 = t'_2 - t_2$. Pour $\theta/T \leq 0{,}05$ et $t_1 + t'_1 = T/2$, les impulsions sont rectangulaires avec une excellente approximation; en négligeant la chute de tension dans r, elles ont pour amplitude : $U_m - a$, a tension d'arc de Th_1 et Th_2 supposée constante.

Circuit d'extinction des thyratrons Th_1 *et* Th_2. — Deux conditions sont à satisfaire :

1° Pour que l'impulsion de sortie présente un flanc terminal vertical, l'intensité du courant i dans le thyratron principal doit s'annuler brusquement dès l'amorçage du tube auxiliaire.

2° A la fin du temps de désionisation τ des thyratrons principaux, leur tension entre anode et cathode doit encore être inférieure à la tension d'arc a.

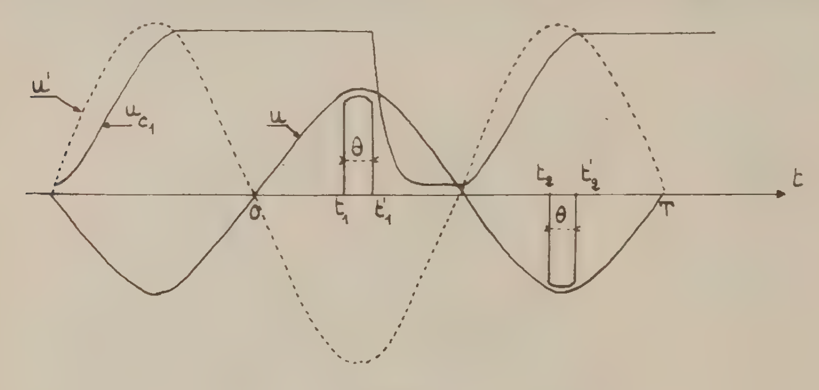


Fig. 2.

Si le récepteur est une résistance pure R, ces conditions deviennent

$$(1) \qquad E_0 - a' > U_m - a,$$

$$(2) \qquad E_0 - a' > (U_m - a) \exp \frac{\tau}{Cr};$$

E_0, tension de charge finale des condensateurs;
a', tension d'arc des thyratrons Th'_1 et Th'_2.

La seconde condition entraîne la première.

Si Z *est une résistance inductive* d'éléments R et L, il convient de la shunter par une résistance ρ pour que le temps de décroissance de l'impulsion principale soit négligeable.

Les conditions précédentes deviennent

$$(1) \qquad E_0 - a' > \left(1 + \frac{1}{1 + r\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R}\right)} \frac{\rho}{R}\right)(U_m - a),$$

$$(2) \qquad E_0 - a' > \left[1 + \frac{1}{1 + r\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R}\right)} \frac{\rho}{R} \exp\left(-\frac{R + \rho}{L}\tau\right)\right](U_m - a) \exp \frac{\tau}{Cr}.$$

Choix des éléments r et C. — Afin de ne pas déformer les impulsions de sortie, r est choisie très faible; toutefois son choix, lié à celui de C, E_0 et des thyratrons Th'_1 et Th'_2 tient compte des impératifs suivants :

1° La tension E_0 vérifie les inégalités (1) et (2).

2° Les thyratrons Th'_1 et Th'_2, compte tenu de leur temps de désionisation, sont éteints lorsque les redresseurs D_1 et D_2 deviennent à nouveau conducteurs.

3° Les courants moyen et de pointe traversant les tubes Th'_1 et Th'_2 sont inférieurs aux maximums tolérables.

Puissance du générateur. — Nous la définissons par la puissance P fournie à un récepteur ohmique de résistance minimale R_1.

En désignant par I_m la valeur maximale admissible du courant de crête des thyratrons principaux et en négligeant a,

$$R_1 = \frac{U_m}{I_m} - r \qquad \text{et} \qquad P = R_1 I_m^2 \left(\frac{\theta}{T} + \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi \frac{\theta}{T} \right).$$

Choix de la résistance ρ. — Les quantités E_0, r, C, a, a' et τ constituent les caractéristiques invariables du générateur. La vérification des conditions (1) et (2) ne dépend donc plus, pour un récepteur inductif donné, que des valeurs de la résistance ρ et de l'amplitude U_m.

L'inégalité (1) est d'autant mieux satisfaite que la résistance ρ est plus voisine de sa limite inférieure $\rho_1 = RR_1/(R - R_1)$; néanmoins la seconde condition entraîne la première tant que ρ reste inférieure à une certaine valeur déterminable graphiquement.

Réalisation. — Nous avons construit à l'aide de quatre thyratrons 2D21 un générateur pour lequel : $E_0 = 200$ V, $C = 7\,\mu F$, $r = 40\,\Omega$, $0 < U_m < 100$ V, puissance instantanée : 40 W environ. Le sommet des impulsions de sortie est toutefois légèrement perturbé par des oscillations dues au bruit des thyratrons.

On peut régler indépendamment la durée des impulsions positives et négatives et leur angle de retard γ par rapport à la tension u. Pour des impulsions de courte durée, leur amplitude est sensiblement égale à $U_m \sin \gamma - a$.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le diagramme d'un moteur asynchrone à collecteur.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier** et **Paul Pouts**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent diverses propriétés mises en évidence lors de l'analyse du diagramme d'un moteur shunt à collecteur à double alimentation.

Dans le moteur triphasé shunt à double alimentation, un transformateur de couplage rotor-réseau fournit aux phases du rotor un système de tensions triphasées équilibrées. L'ensemble collecteur-balais assure la liaison entre deux circuits parcourus par des courants de pulsations différentes ω et $g\omega$. Il est toujours possible de définir un déphasage entre deux grandeurs périodiques de ce système car tensions et courants engendrent des phénomènes qui ont même fréquence par rapport à un point fixe de l'espace.

Il est usuel de négliger l'influence des variations de charge sur la tension délivrée par le transformateur. Par suite, lorsque le rapport de transformation et la position des balais sont fixés, les tensions appliquées au rotor ont un module constant et un déphasage invariable par rapport à l'origine des phases V_1. Suivant les valeurs choisies pour ces paramètres, les caractéristiques de ce montage s'écarteront plus ou moins de celles du même moteur dont le rotor serait en court-circuit.

Avec les notations classiques, les équations s'écrivent

$$V_1 = r_1 I_1 + j\mathcal{L}_1\omega I_1 + j\mathfrak{M}\omega I_2,$$
$$-V_2 = r_2 I_2 + j\mathcal{L}_2 g\omega I_2 + j\mathfrak{M} g\omega I_1$$

Pour construire le diagramme (¹) relatif à un fonctionnement hypersynchrone ou hyposynchrone, on considère les éléments suivants (*fig.* 1) :

Point $g = 0$:

$$I_{1_0} = \overrightarrow{OM_0} = \frac{V_1}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega} + j\frac{\mathfrak{M}\omega}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega}\frac{V_2}{r_2};$$

Point $g = \infty$:

$$I_{1_\infty} = \overrightarrow{OM_\infty} = \frac{V_1}{r_1 + jN_1\omega};$$

$N_1 = \mathcal{L}_1 - (\mathfrak{M}^2/\mathcal{L}_2)$ est l'inductance des fuites totales ramenée au stator.

Si l'on évalue les vecteurs $\overrightarrow{MM_0}$ et $\overrightarrow{MM_\infty}$, M étant un point de fonctionnement quelconque, on obtient

$$\overrightarrow{MM_\infty} = \frac{\overrightarrow{MM_0}}{g\omega}\,\frac{-r_1 r_2\mathfrak{M}^2\omega + jr_2(r_1^2\mathcal{L}_2 + N_2\mathcal{L}_1^2\omega^2)}{(r_1\mathcal{L}_2)^2}.$$

L'angle $\widehat{M_0MM_\infty}$ est défini par sa tangente

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{r_1^2\mathcal{L}_2 + N_2\mathcal{L}_1^2\omega^2}{-r_1\mathfrak{M}^2\omega}.$$

Il apparaît ainsi que cet angle est indépendant de la résistance rotorique r_2 et de la tension V_2.

Si nous considérons maintenant un axe parallèle à la tangente en M_∞ au diagramme, nous pourrons écrire :

$$G_0 G = \frac{MM_0}{MM_\infty} G_0 M_\infty = kg G_0 M_\infty = Kg.$$

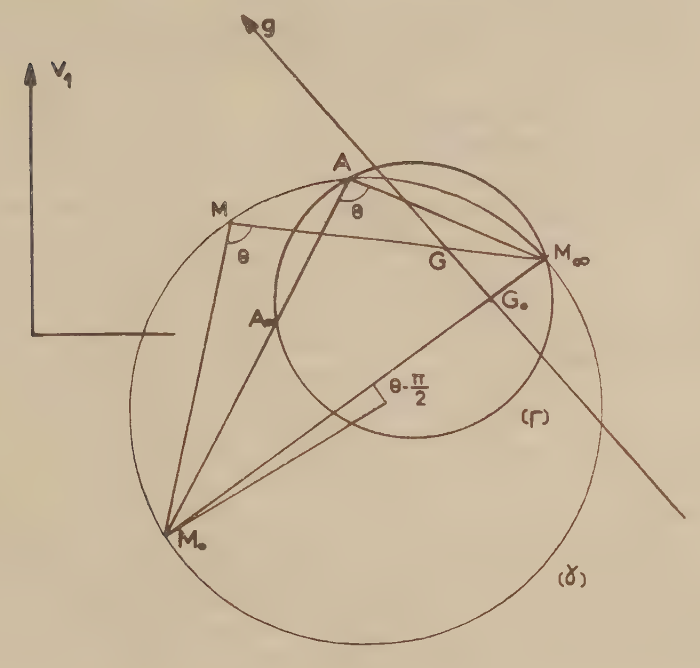


Fig. 1.

L'échelle des glissements est également indépendante de la tension V_2.

Le diagramme (Γ) des fonctionnements asynchrones correspond au cas particulier $V_2 = 0$. Le point M_0 vient alors en A_0 défini par

$$\overrightarrow{OA_0} = \frac{V_1}{r_1 + j\mathcal{L}_1 \omega}.$$

Ces propriétés remarquables conduisent aux conclusions suivantes :

A. *Construction des diagrammes hypersynchrone et hyposynchrone.* — Le vecteur $\overrightarrow{OM_\infty}$ et l'angle θ sont invariables. Il suffit donc pour déterminer le diagramme de placer le point M_0 dont la position dépend de la tension V_2.

Si l'on a construit auparavant le cercle des fonctionnements asynchrones (Γ) on pourra se dispenser de rechercher la valeur de l'angle θ. Un diagramme quelconque sera obtenu à partir des trois points particuliers suivants : le point M_∞, le point M_0 relatif à la tension V_2 et le point A intersection de la droite $M_0 A_0$ et du cercle (Γ).

B. *Echelle des glissements.* — Si les axes des glissements relatifs aux différents diagrammes sont tous construits à la même distance du point M_∞, leurs échelles seront identiques.

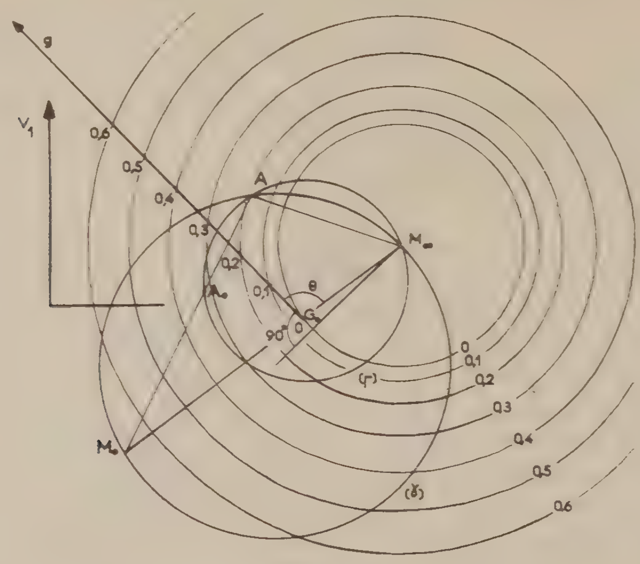


Fig. 2.

Pour étudier plusieurs diagrammes, il est utile de tracer des cercles centrés en M_∞ qui fixeront immédiatement la graduation de l'axe des glissements (*fig.* 2). Cet axe passera par l'intersection du cercle $g = 0$ et de la droite $M_0 M_\infty$. On remarquera qu'il fait avec cette droite l'angle θ constant.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H. 2, rue des Écoles, Toulouse, Haute-Garonne.*)

SPECTROGRAPHIE. — *Étude de l'influence de quelques anions en spectrographie d'émission sur solution.* Note (*) de MM. **Guy Baudin** et **Michel Soustelle**, transmise par M. Louis Néel.

L'influence des anions en spectrographie sur solution a été étudiée dans le cas de mélanges sulfonitriques et nitrochlorhydriques. On montre que le rapport des intensités des raies du fer et du germanium varie de manière importante avec la proportion des anions. On en déduit les règles à observer lors d'un dosage.

Il n'est pas rare, lors d'une analyse spectrographique, d'être en présence d'un produit non comparable aux étalons disponibles. La mise en solution permet alors de résoudre le problème, les étalons étant faciles à préparer.

L'attaque est fréquemment réalisée par un mélange d'acides (sulfonitrique, eau régale, etc.). Si les proportions des deux acides sont connues au départ, elles ne le sont généralement pas dans la solution finale, soit en raison de l'addition d'un seul des deux réactifs en cours d'attaque, soit par suite d'une décomposition avec dégagement gazeux (NO, etc.) ou d'une volatilité plus grande de l'un de ceux-ci.

Le but de cette étude est de déceler l'effet produit par une variation du rapport des deux anions sur les courbes de dosage du fer, dans le cas de solutions sulfonitriques et nitrochlorhydriques. Les conditions spectrographiques sont identiques à celles décrites dans une Note précédente [1]. Le germanium est utilisé comme référence interne. Les raies utilisées pour la densitométrie sont Fe = 3 037 Å et Ge = 3 039 Å. Les solutions sont étudiées a pH constant égal à 1. Nous exprimerons, dans celles-ci, les proportions des deux acides, par les rapports de leurs masses :

$$\frac{H_2SO_4}{HNO_3} \quad \text{ou} \quad \frac{HCl}{HNO_3} = \frac{P}{100}.$$

Résultats expérimentaux. — *a. Mélange sulfonitrique.* — Nous avons préparé des solutions à 50, 75, 100 et 150 γ par millilitre de fer à partir du sulfate $FeSO_4, 7\,H_2O$ et y avons ajouté une quantité déterminée d'acide nitrique. La solution est ensuite amenée à pH 1 avec de l'eau, puis étendue au volume final avec une solution de même pH et de même rapport P. Nous avons pris P = 5, 10, 20 et 50. La figure 1 montre les résultats obtenus.

b. Mélange HNO_3-HCl. — Les solutions sont préparées à partir du chlorure $FeCl_3, 6\,H_2O$ suivant la même technique que précédemment. Toutefois, les déviations étant plus importantes, nous avons simplement étudié les cas P = 5, 10 et 20. Les résultats sont donnés par la figure 2. On voit que les droites de dosage se déplacent parallèlement à elles-mêmes quand le rapport P varie. Si l'on pose pour équation de ces droites :

$$\log\frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = \log A + n_{Fe}\log[Fe] \quad ([Fe], \text{ concentration en fer}).$$

n_{Fe} reste donc constant tandis que A varie avec P. Les courbes des figures 1 et 2 permettent de tracer les courbes $\log A = f(P)$. On constate que ce sont des droites d'équations :

$\log A = 0{,}0192.P - 1{,}183$ dans les mélanges sulfonitriques;
$\log A = 0{,}027.P - 1{,}183$ » » » nitrochlorhydriques.

Essais d'interprétation. — Dans le cas de l'arc, il est généralement admis que l'effet d'anions est principalement dû aux différences de volatilité des sels formés. Dans le cas de l'étincelle, cette explication n'est pas valable puisqu'il ne s'agit pas d'un phénomène de distillation. Seules pourraient être envisagées des variations de température dues aux différences des chaleurs de volatilisation et de décomposition. Il est cependant probable que cette influence est faible. En effet, si l'on tient compte des chaleurs de vaporisation et de dissociation des acides HNO_3, HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4, on calcule aisément que, à pH 1, le rapport d'intensités I_{Fe}/I_{Ge} devrait croître dans l'ordre HNO_3 — HCl, HNO_3 — H_2SO_4, HNO_3 — H_3PO_4. En réalité pour 100 γ par millilitre de fer, ces rapports valent :

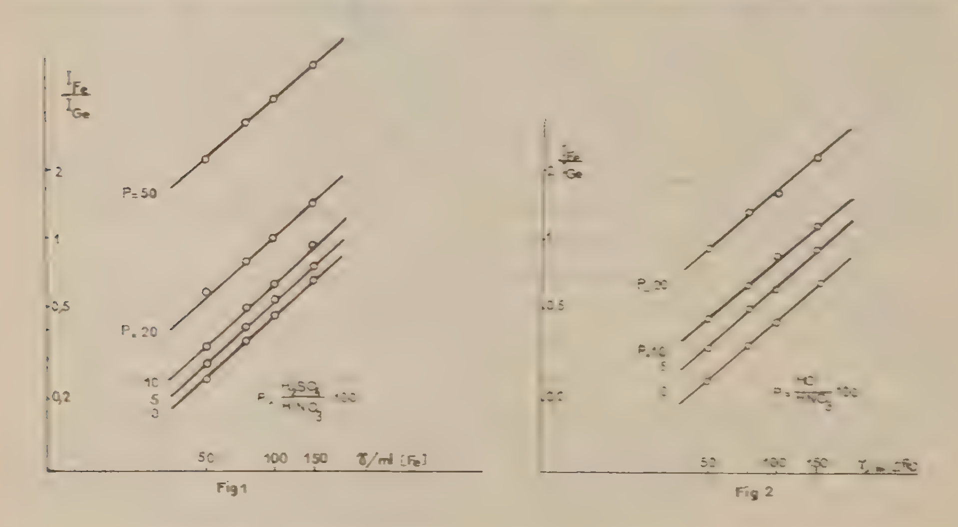


Fig 1

Fig 2

pour HNO_3	0,45
» HNO_3 + HCl (P = 5)	0,62
» HNO_3 + H_2SO_4 (P = 5)	0,56
» HNO_3 + H_3PO_4 (P = 5)	0,46

Plus importante est certainement l'influence de la composition du milieu gazeux dans lequel se produit l'excitation, composition qui varie avec P. De ce fait, le coefficient d'ionisation de ce gaz est modifié et il en résulte une variation d'intensité des raies différente pour chacun des éléments (*). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'étincelage d'une solution nitrique en présence de chlore. Ce gaz est introduit à la pression atmosphé-

rique dans une cellule scellée ensuite. On trouve, pour une concentration de fer de 75γ par millilitre :

$$\text{sans chlore : } \frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = 0,36,$$

$$\text{avec chlore : } \frac{I_{Fe}}{I_{Ge}} = 0,56.$$

Cette dernière valeur correspond à une concentration de 8 % de HCl dans la solution. Cette hypothèse est donc la plus vraisemblable.

Conclusion pratique. — Quelle que soit l'explication du déplacement des courbes de dosage quand P varie, on voit que ce déplacement peut conduire à des erreurs importantes si l'on ne respecte pas une valeur déter-

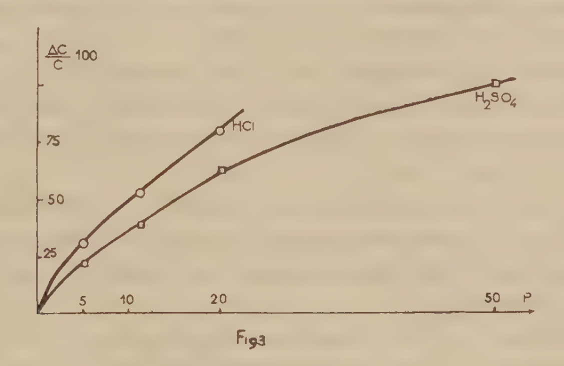


Fig 3

minée de P. La figure 3 montre comment varie l'erreur ΔC/C commise sur la teneur en fer en fonction de P. Or, comme il est pratiquement impossible de conduire l'attaque de façon assez reproductible pour aboutir toujours au même rapport P, il faut donc soit, quand c'est possible, employer un seul acide comme réactif d'attaque, soit, si un mélange est nécessaire, évaporer à siccité après attaque et reprendre le résidu par un mélange d'acides bien déterminé.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) G. Baudin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1463.
(2) H. Triche, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 52.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Anisotropie optique d'une vapeur métallique au voisinage d'une raie d'absorption.* Note (*) de MM. **Alain Omont** et **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On examine quelques conséquences de l'anisotropie du diagramme spatial de rayonnement d'un état atomique non dégénéré.

Le diagramme spatial de rayonnement (ou d'absorption) à partir d'un état atomique *non dégénéré* est en général anisotrope. Nous désirons souligner quelques conséquences de ce fait et en particulier quelques propriétés d'anisotropie optique d'une vapeur métallique au voisinage d'une raie d'absorption constituée par une composante Zeeman isolée : il suffit de se placer dans un champ H_0 de quelques milliers de gauss donnant des séparations Zeeman grandes par rapport à la largeur Doppler de la raie.

Les caractères du spectre d'émission sont très familiers, mais les propriétés *d'absorption* de la vapeur dans les mêmes conditions semblent avoir attiré beaucoup moins l'attention, elles se déduisent simplement des caractéristiques précédentes.

Soit θ l'angle entre H_0 et la direction d'observation. Envisageons le cas d'une structure Zeeman à trois composantes (par exemple la raie de résonance 2 537 Å d'un isotope pair du mercure). Le coefficient d'absorption d'une composante π variera comme $K \sin^2 \theta$ et celui d'une composante σ comme $(K/2)(1 + \cos^2\theta)$.

Les effets de cette anisotropie d'absorption sont nombreux.

a. Nous avons réalisé l'expérience suivante avec l'isotope ^{202}Hg du mercure : une source contenant cet isotope et placée en champ nul émet une longueur d'onde λ qui coïncide avec celle de la composante π (non déplacée) pour une valeur quelconque du champ H_0. La lumière émise par cette source est envoyée sur une cuve à absorption contenant ^{202}Hg placée dans un champ H_0 perpendiculaire au faisceau lumineux. Ce champ de 2 000 gauss produit par un aimant permanent est suffisant pour séparer les composantes $\pi(\lambda)$ et $\sigma(\lambda \pm \Delta\lambda)$. Les vibrations parallèles à H_0 sont seules absorbées pour la longueur d'onde λ. Si l'épaisseur optique de la vapeur est suffisante, la lumière λ transmise est complètement polarisée : son vecteur électrique vibre perpendiculairement à H_0. La cuve absorbante se comporte comme un nicol pour cette longueur d'onde. Le dispositif n'est efficace que dans un domaine de longueurs d'onde $\delta\lambda$ égal à la largeur de la raie d'absorption de la cuve, qui peut atteindre plusieurs largeurs Doppler aux tensions de vapeur assez fortes. Pour éprouver l'efficacité de ce polariseur, il faut que la source émette une raie dont la largeur est faible par rapport à $\delta\lambda$. En prenant comme source une lampe de résonance optique.

nous avons trouvé que la lumière transmise avait une intensité 18 fois plus grande pour les vibrations perpendiculaires à H_z que pour celles parallèles à H_z (la dépolarisation résiduelle étant sans doute due à la fenêtre de sortie de la cuve). Des polariseurs de ce type peuvent être très utiles quand on opère avec des raies de résonance qui tombent dans des régions spectrales ou l'optique conventionnelle de polarisation est mal adaptée ou n'existe pas. Un cas typique est celui du pompage optique (1) où l'on utilise les raies de résonance pour provoquer l'orientation de la vapeur; dans l'ultraviolet, les prismes polariseurs sont très absorbants et leurs caractéristiques géométriques imposent des limitations considérables dans l'ouverture des faisceaux. Le dispositif précédent n'a pas ces inconvénients et doit permettre de gagner beaucoup sur l'intensité lumineuse. On peut l'utiliser chaque fois qu'il existe une composante π non déplacée.

b. Si l'on envoie à la fois sur un tel filtre les longueurs d'onde π et σ (λ et $\lambda' = \lambda \pm \Delta\lambda$) elles seront absorbées de façon différente (pour $\theta = \pi/2$, les coefficients d'absorption seront K et K/2). Lorsque les tensions de vapeur sont suffisantes, le phénomène de diffusion multiple devient important. Mais, en champ fort, il s'effectue de façon indépendante sur les composantes π (λ) et σ (λ'). Le calcul montre (2) qu'on doit s'attendre à ce que les temps d'emprisonnement soient différents pour les composantes π et σ et cette différence résulte de l'anisotropie des coefficients d'absorption.

c. *Observation de la lumière de résonance optique*. — Contrairement à ce qui se produit en champ faible (3), la diffusion multiple en champ fort ne peut provoquer aucune dépolarisation de la lumière de résonance optique. On observe cependant une dépolarisation, aux fortes tensions de vapeur, due aux collisions entre atomes de la vapeur. La lumière de résonance émise par une cellule, placée dans un champ fort et excitée en lumière π (λ) par exemple, est donc partiellement dépolarisée. Il est clair que la réabsorption par les atomes mêmes de la vapeur est différente pour les composantes π et σ, pour une direction d'observation donnée. On trouve donc expérimentalement (2) que le taux de polarisation mesuré de la lumière de résonance dépend de façon critique des conditions géométriques de l'illumination et de l'observation. Il en est ainsi en champ faible mais pour de tout autres raisons (3).

En particulier, lorsque les collisions sont très nombreuses et égalisent les populations entre les sous-niveaux Zeeman de l'état excité, la lumière réémise devrait être complètement dépolarisée. On trouve que même avec une excitation π la lumière qui sort de la cellule dans la direction $\theta = \pi/2$ présente un large excès de la polarisation σ, résultat paradoxal à première vue, mais dû au fait que, dans la direction d'observation, les vibrations π sont plus fortement absorbées par la vapeur, que les vibrations σ.

d. La dépendance angulaire des coefficients précédents peut trouver une application intéressante dans le cas d'un milieu émissif (laser) où règne

une inversion de populations entre l'état fondamental et l'état excité. Les *coefficients d'amplification* auront alors la même dépendance angulaire que celle envisagée ici. La situation sera particulièrement intéressante près du seuil d'auto-oscillation; il doit résulter de ce phénomène une *directivité* prononcée de l'émission.

Les phénomènes précédents, décrits dans le cas d'une vapeur placée dans un champ magnétique fort se retrouveront en l'absence de champ pour les raies de fluorescence d'un ion paramagnétique dans un cristal où la dégénérescence des niveaux est partiellement levée par le champ cristallin.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 225.

(2) A. Omont, *Thèse de 3e Cycle*, Paris, 1961.

(3) N. Rollet, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 240.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du niveau de* 6,33 MeV *de* ^{15}N *par la réaction* $^{14}N(d, p)^{15}N$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Pierre Fintz**, **Gabriel Bassompierre** et **André Gallmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mesure de la distribution angulaire de protons allant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N et celle de corrélations angulaires $p - \gamma$ passant par ce même niveau, conduisent à l'attribution de la valeur $J = 3/2^-$ pour le moment angulaire et la parité de ce niveau.

Différents auteurs ont étudié les distributions angulaires des protons de la réaction $^{14}N(d, p)^{15}N$. A $E_d = 9$ MeV, Green et Middleton (1) ont, entre autres, fait ces mesures pour le groupe de protons aboutissant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N pour des angles d'émission allant de 5 à 55°; Warburton et McGruer (2) ont étudié ce même niveau à $E_d = 14,8$ MeV entre 0 et 90°. Ces auteurs ont analysé leurs résultats expérimentaux par la théorie du « stripping » de Butler (3) et ont ainsi été amenés à attribuer la valeur $l_n = 1$ au moment orbital du neutron capturé. Préalablement, Gibson et Thomas (4) avaient déjà mesuré la distribution angulaire de ce même groupe de protons entre 15 et 165° à une énergie de bombardement de 7,9 MeV. Ces mesures permettent d'attribuer au niveau de 6,33 MeV la parité négative, mais ne donnent pour le moment angulaire de ce niveau que la limite $J \leq 5/2$.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de préciser la valeur du moment angulaire par l'étude de corrélations angulaires $p - \gamma$. Nous avons travaillé à deux énergies de bombardement : à $E_d = 1,3$ MeV (Cockcroft-Walton) et $E_d = 4,5$ MeV (Van de Graaff). La cible utilisée, 100 $\mu g/cm^2$ d'azote sur support de tantale, nous a été fournie par l'Atomic Energy Research Establishment, Harwell. Les circuits électroniques étaient analogues à ceux déjà décrits précédemment (5). La détection des protons se faisait à l'aide d'un scintillateur plastique, type NE 102, de 0,8 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre, monté directement avec de la graisse de silicone sur un photomultiplicateur RCA 6342. Un cristal de NaI (Tl) de 2″ × 2″ détectait les rayonnements γ.

Dans une étude préliminaire, nous avons mesuré les distributions angulaires du groupe de protons allant au niveau de 6,33 MeV de ^{15}N à $E_d = 1,3$ MeV et à $E_d = 4,5$ MeV. Le résultat de ces mesures est donné par la figure 1. On voit qu'à $E_d = 4,5$ MeV, la distribution expérimentale est fortement pointée vers l'avant avec un maximum vers 20°. Même à plus basse énergie de bombardement ($E_d = 1,3$ MeV) il existe un pic assez net vers 30°. L'analyse de ces courbes de distributions angulaires par la théorie du « stripping » de Butler (3) conduit aussi à l'attribution de la valeur $l_n = 1$ pour le moment orbital du neutron capturé. Nous confirmons

ainsi que le niveau de 6,33 MeV de ^{15}N est de parité négative et de moment angulaire $J \leqq 5/2$.

Dans la mesure des corrélations angulaires, le détecteur des protons faisait un angle θ_p avec la direction du faisceau de deutons incidents. Nous nous sommes placés dans la région du maximum des distributions angulaires et avons choisi $\theta_p = 30^o$ à $E_d = 1,3$ MeV (*fig.* 1 *a*) et $\theta_p = 20^o$ à $E_d = 4,5$ MeV (*fig.* 1 *b*). Aux deux énergies de bombardement, les corrélations angulaires ont été mesurées : 1° dans un plan perpendiculaire à la direction de recul du noyau et 2° dans le plan $d - p$. Dans le premier cas, elles sont isotropes, à ± 4 % à 1,3 MeV et à ± 3 % à 4,5 MeV. Ces résultats permettent d'appliquer la théorie des corrélations angulaires du « stripping » [6] aux mesures faites dans le plan $d - p$. La méthode des moindres carrés [7] appliquée à nos points expérimentaux donne les expressions suivantes pour ces corrélations angulaires :

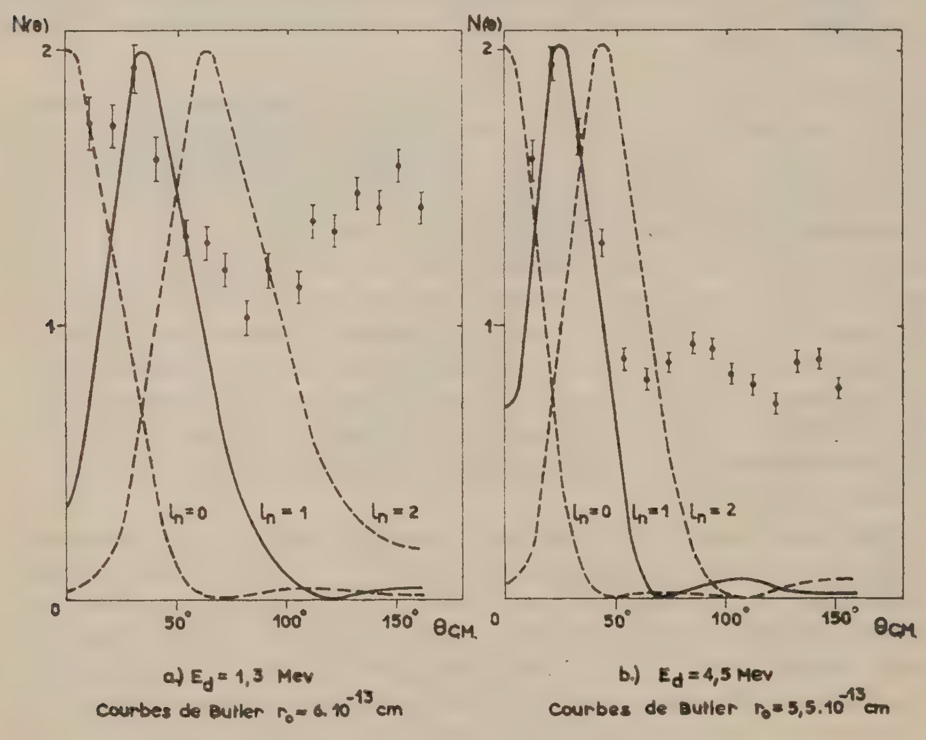


Fig. 1. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 6,33 MeV (Q = 2,28 MeV).

$$W(\theta) = 1 - (0,09 \pm 0,05)\, P_2(\cos\theta) \qquad \text{à} \quad E_d = 1,3 \text{ MeV}$$

et

$$W(\theta) = 1 - (0,13 \pm 0,04)\, P_2(\cos\theta) \qquad \text{à} \quad E_d = 4,5 \text{ MeV}.$$

Étant donné qu'elles ne sont pas isotropes, les seules valeurs possibles pour le moment angulaire du niveau de 6,33 MeV sont 3/2 ou 5/2.

Pour la valeur $J = 5/2^-$ la transition γ de 6,33 MeV se fait par un rayonnement E_2 pur. La corrélation angulaire théorique correspondant à ce cas est de signe contraire à la corrélation angulaire expérimentale (*fig.* 2). Nous excluons donc la valeur $J = 5/2^-$.

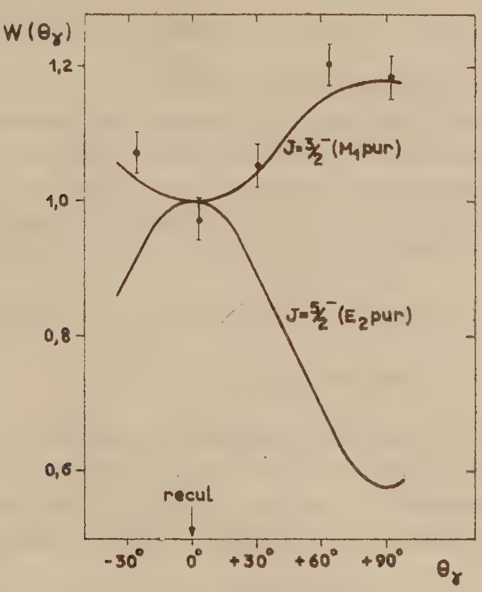


Fig. 2. — Corrélation angulaire $p - \gamma$ dans le plan $d - p$ pour le niveau de 6,33 MeV. Points expérimentaux pour $E_d = 4,5$ MeV.

Pour la valeur $J = 3/2^-$ le rayonnement γ de 6,33 MeV peut être un mélange de rayonnement M_1 (amplitude : 1) et E_2 (amplitude : δ). Une analyse complète montre que la corrélation angulaire expérimentale et la corrélation angulaire théorique sont en accord pour les valeurs suivantes de δ :

$$-0,25 < \delta < +0,16 \quad \text{et} \quad -2,64 < \delta < -1,03.$$

On voit notamment qu'un rayonnement M_1 pur peut expliquer $J = 3/2^-$. Notons que Inglis ([8]) prévoit la valeur $J = 3/2$ pour ce niveau de parité négative.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) T. S. Green et R. Middleton, *Proc. Phys. Soc.*, 69 A, 1956, p. 28.
(2) E. K. Warburton et J. N. McGruer, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 639.
(3) S. T. Butler, *Proc. Roy. Soc. London*, 208 A, 1951, p. 559.
(4) W. M. Gibson et E. E. Thomas, *Proc. Roy. Soc. London*, 210, 1952, p. 543.
(5) S. Gorodetzky, M. Croissiaux, A. Gallmann, P. Fintz, J. Samuel et G. Bassompierre, *Nuclear Physics*, 18, 1960, p. 286.
(6) G. R. Satchler, *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 1081.
(7) M. E. Rose, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 610.
(8) D. R. Inglis, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 390.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application du modèle de Van Laar aux systèmes avec démixtion.* Note (*) de M. **Raoul Hagège**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre la manière de calculer les paramètres du modèle de Van Laar, quand on dispose d'une courbe de démixtion. On applique les résultats au système Pb-Zn.

On a démontré [1] la possibilité de définir une classe dite des « alliages binaires de Van Laar » pour un certain nombre de systèmes qui présentent une tendance à la démixtion (il s'agit en général de systèmes dont le diagramme de phases est de type simple à eutectique, cet eutectique ayant une concentration très faible en l'un des deux constituants, tandis que le liquidus le plus long présente un point d'inflexion à tangente assez peu inclinée sur l'axe des titres).

L'expression de l'enthalpie molaire globale du mélange est

$$\Delta H = \overline{\Delta H}_{\infty} \frac{x(1-x)}{x V_A + (1-x) V_B}, \tag{1}$$

où x est la fraction molaire du constituant A et $\overline{\Delta H}_{\infty}$ l'enthalpie molaire partielle de mélange à dilution infinie de ce même constituant.

Par ailleurs, Lumsden [2] note que, pour un grand nombre d'alliages, l'enthalpie libre de mélange peut s'exprimer par la formule

$$G = \frac{b^{-0,5} N_B^2 c}{(b^{0,5} N_A + b^{-0,5} N_B)^2} + RT \ln N_A, \tag{2}$$

où b et c sont des fonctions de la température et dépendent aussi de la nature de l'alliage.

On peut montrer sans peine que la formule (2) conduit aux conditions portant sur les coefficients d'activité

$$\left\{ \begin{aligned} \log \gamma_1 &= \frac{f(T)\, x^2}{(1 + x g(T))^2}, \\ \log \gamma_2 &= \frac{f(T)}{1 + g(T)} \frac{(1-x)^2}{(1 + x g(T))^2}, \end{aligned} \right. \tag{3}$$

compatibles avec la relation de Gibbs-Duhem et où $f(T)$ et $g(T)$ sont deux fonctions de la température qu'on relie très facilement à b et c.

On peut voir aisément que les relations (3) conduisent à la formule (1) si l'on a simultanément

$$g(T) = \text{Cte} = g \qquad \text{et} \qquad T^2 f'(T) = \text{Cte} = k.$$

Nous pouvons penser que si ce modèle s'applique assez correctement aux alliages qui présentent une tendance à la démixtion, il doit continuer à s'appliquer pour ceux où cette démixtion a effectivement lieu. C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

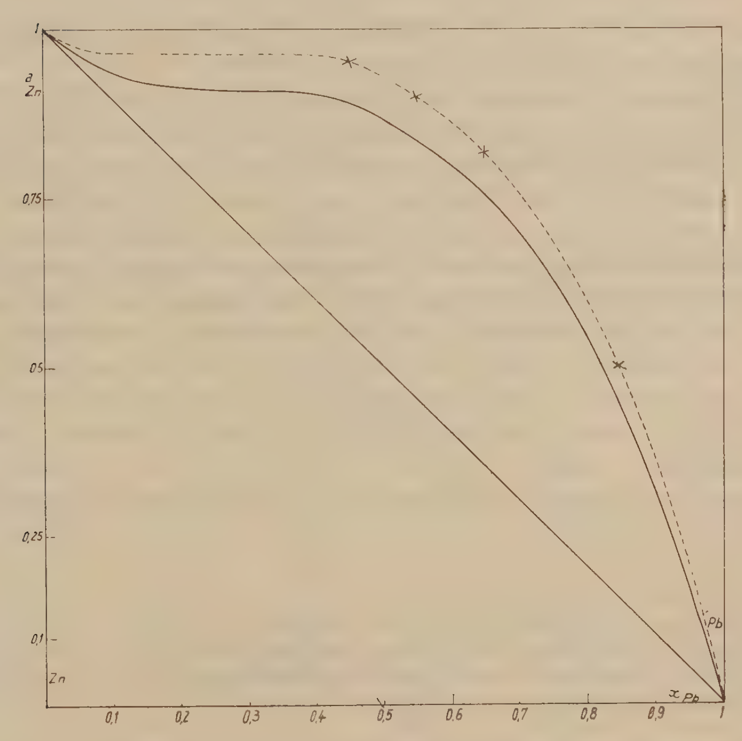
Utilisation du diagramme pour calculer les coefficients de la loi d'activités proposée. — Écrivons que, à une température T donnée, deux solutions liquides coexistent en équilibre de démixtion; nous avons alors, en rapportant les états I et II, où les indices romains désignent les solutions considérées, au même état de référence (le corps 1 pur ou le corps 2 pur) :

$$\log a_1^{\mathrm{I}} = \log a_1^{\mathrm{II}}, \qquad \log a_2^{\mathrm{I}} = \log a_2^{\mathrm{II}},$$

soit

$$\log(1 - x_{\mathrm{I}}) + \frac{f(\mathrm{T})\, x_{\mathrm{I}}^2}{(1 + x_{\mathrm{I}}\, g(\mathrm{T}))^2} = \log(1 - x_{\mathrm{II}}) + \frac{f(\mathrm{T})\, x_{\mathrm{II}}^2}{(1 + x_{\mathrm{II}}\, g(\mathrm{T}))^2},$$

$$\log x_{\mathrm{I}} + \frac{f(\mathrm{T})}{1 + g(\mathrm{T})} \frac{(1 - x_{\mathrm{I}})^2}{(1 + x_{\mathrm{I}}\, g(\mathrm{T}))^2} = \log x_{\mathrm{II}} + \frac{f(\mathrm{T})}{1 + g(\mathrm{T})} \frac{(1 - x_{\mathrm{II}})^2}{(1 + x_{\mathrm{II}}\, g(\mathrm{T}))^2}.$$



En plein : courbe $a_{\mathrm{Zn}}\,(x_{\mathrm{Pb}})$ pour T = 1073° K avec les calculs d'après le modèle Van Laar.
En pointillé : courbe expérimentale de Predel ([4]).

De ces deux équations, on déduit, après regroupement convenable et division membre à membre :

$$\frac{\log \dfrac{1 - x_{\mathrm{I}}}{1 - x_{\mathrm{II}}}}{\log \dfrac{x_{\mathrm{I}}}{x_{\mathrm{II}}}} = (1 + g(\mathrm{T}))\, \frac{\dfrac{x_{\mathrm{II}}^2}{(1 + x_{\mathrm{II}}\, g(\mathrm{T}))^2} - \dfrac{x_{\mathrm{I}}^2}{(1 + x_{\mathrm{I}}\, g(\mathrm{T}))^2}}{\dfrac{(1 - x_{\mathrm{II}})^2}{(1 + x_{\mathrm{II}}\, g(\mathrm{T}))^2} - \dfrac{(1 - x_{\mathrm{I}})^2}{(1 + x_{\mathrm{I}}\, g(\mathrm{T}))^2}}.$$

Le premier membre ne dépend que de la température; soit A(T) la fonction correspondante, nous obtenons tous calculs faits :

$$g(T) = \frac{(A(T) - 1)(x_I + x_{II}) - 2A(T)}{2x_I x_{II}(1 - A(T)) + (x_I + x_{II})A(T)}.$$

Application au système Pb-Zn (³). — Les calculs nous ont permis de constater que la fonction g oscille autour d'une valeur moyenne qui est de 0,92, si l'on prend toutes les valeurs atteintes, et de 0,87 si l'on excepte la seconde valeur qui paraît assez aberrante.

Avec $g = 0{,}92$, nous obtenons

$$f(T) = \frac{3\,320}{T} - 7{,}59.10^{-3}\frac{(T - 690)^2}{T}.$$

Pour T = 800° C = 1073° K, on obtient $f(1073) = 2{,}05$, ce qui permet de construire la courbe $a_{Zn}(x_{Pb})$ pour T = 1073° K.

Cette courbe a été comparée avec celle obtenue, pour 1071° K, par B. Predel et Rosenthal (⁴), et nous avons constaté un écart de l'ordre de 10 %, comme on le voit sur la courbe ci-dessus. Un calcul d'erreur portant sur la fonction g(T), nous a montré qu'il fallait s'attendre à une incertitude de cet ordre.

On a aussi déterminé le point d'ébullition de quelques alliages. Mais, comme la volatilité du zinc est beaucoup plus grande que celle du plomb, la température d'ébullition des alliages Pb-Zn varie très peu tant que la concentration en zinc reste suffisante; elle croît assez vite au voisinage du plomb pur et les vérifications sont plus intéressantes dans ce domaine; pour un alliage comportant 0,9 at-g de plomb et 0,1 at-g de zinc, on a calculé une température de 1060° C au lieu de 1020° C, d'après les données citées par B. Predel (³).

L'accord est beaucoup moins bon en ce qui concerne les enthalpies de mélange.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) E. Bonnier, P. Desré et F. Durand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

(²) J. Lumsden, *Thermodynamics of alloys*, Institute of Metals, 1952, p. 203.

(³) Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Co, 1958, p. 1119-1121.

(⁴) B. Predel, *Z. Phys. Chem.*, 20, 1959, p. 150-165.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Températures critiques des sels métalliques et rayons ioniques.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré que, s'il s'agit de molécules simples minérales ou organiques, le volume molaire critique paraît lié aux dimensions maximales et minimales x et y des molécules par une relation simple de la forme

$$V_c = (\sqrt{2})^n x^2 y N,$$

où, dans la grande majorité des cas, $n = 2$.

Une relation semblable paraît s'appliquer aux sels minéraux. On admet, chez ces composés, la possibilité d'une libre rotation de l'anion autour du cation. Dans ces conditions, la seule dimension qui intervient est le diamètre de la molécule et la maille critique la plus simple est un cube de côté : $2 R_{x-y}$; R_{x-y} étant la distance internucléaire des deux ions.

Si l'on pose

$$V_c = (2 R_{x-y})^3 N$$

et si l'on prend, pour distances internucléaires mesurées, les valeurs données par Pauling [2], on trouve, pour volumes critiques, les valeurs réunies dans la colonne 4 du tableau I.

TABLEAU I.

Corps.	T_c.	R_{x-y} (Å).	V_c $(2 R_{x-y})^3 N$ (cm³).	V_c Lorenz.	V_c Saslawsky.
LiF......	3 045	2,01	39,1	44,9	48
NaF......	3 075	2,31	60,2	67,1	72
KF.......	2 778	2,67	91,7	94,9	102,8
RbF......	2 630	2,825	109	111	118,2
CsF......	2 380	3,005	131	130,4	136,2
NaI......	2 458	3,23	162,5	170,9	180,6
KI.......	2 504	3,526	211	211,3	224,8
RbI......	2 460	3,66	236,5	231,6	254,7
CsI......	2 427	3,82	269	253,5	280

La courbe C (*fig.* 1) représente les volumes critiques en fonction des rayons des molécules.

La relation de Saslawsky et Van Laar [3] :

$$\rho_t = \rho_c \left(1 + 2,73 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \right),$$

avec $T_0 = 1,05\, T_c$, où ρ_t est la densité du composé à l'état liquide à la température t, permet de calculer une valeur approchée du volume critique d'un composé si l'on connaît sa température critique.

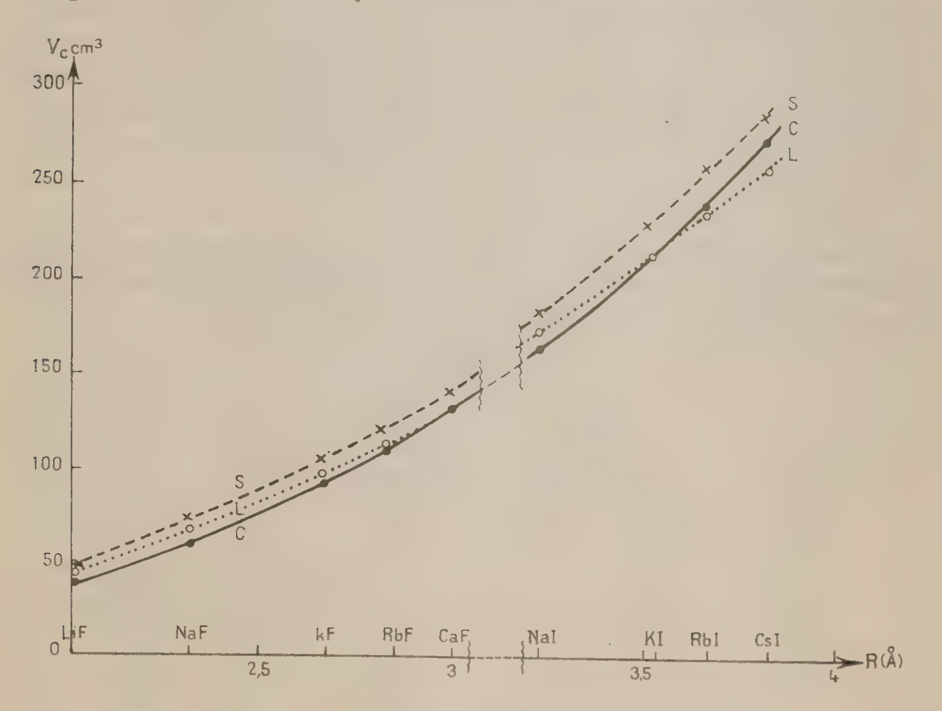
Or les températures critiques des halogénures sont comprises entre 2 400 et 3 000° K, c'est-à-dire dans un domaine où les déterminations expérimentales sont impossibles; mais, d'après Lorenz, la règle

$$T_c = \frac{T_F}{0,44}$$

donne des résultats acceptables.

D'autre part, en appliquant la loi des états correspondants, Lorenz et Herz [4] calculent les densités critiques des halogénures alcalins.

Les valeurs des volumes critiques des fluorures et iodures données par les deux méthodes sont groupées dans les colonnes 5 et 6 du tableau I. Les courbes S (Saslawsky) et L. (Lorenz) (*fig.* 1), représentent les volumes critiques en fonction des rayons des molécules.



L'examen de ce tableau et de ces courbes montre que les volumes critiques calculés à partir de la relation

$$V_c = (2\,R_{x-y})^3\,N$$

sont très voisins de ceux calculés par Lorenz et, souvent même, pratiquement égaux.

Enfin, les courbes C et S restent sensiblement parallèles, de l'halogénure de poids moléculaire le plus faible (fluorure de lithium) à l'halogénure de poids moléculaire le plus élevé (iodure de césium).

Remarque. — Lorenz et Herz ont appliqué leur méthode au calcul des densités critiques des sulfates et nitrates alcalins. Si, partant des volumes critiques correspondants, on calcule, à partir de la relation (1), les rayons R_{x-y} des molécules, on trouve des valeurs consignées dans la colonne 3 du tableau II.

TABLEAU II.

Corps.	V_c calculé Lorenz.	$R_{x-y}-\left(\frac{V_c}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ (Å).	$R_{x-y}-R_x$ (Å).
Li_2SO_4	161,4	3,22	3,22 — 0,61 = 2,61
Na_2SO_4	214,2	3,54	3,54 — 0,95 = 2,59
K_2SO_4	287,4	3,91	3,91 — 1,33 = 2,58
Rb_2SO_4	327,1	4,08	4,08 — 1,48 = 2,60
Cs_2SO_4	370,4	4,25	4,25 — 1,65 = 2,60

Or si l'on effectue les différences ($R_{x-y} - R_x$) où R_x est le rayon de l'ion métallique, on trouve une valeur constante : 2,60 Å qui paraît compatible avec la structure tétraédrique de l'ion (SO_4) et la distance mesurée : $R_{s-0} = 1{,}51$ Å.

Tous ces résultats semblent montrer, qu'en dehors de toutes autres considérations d'ordre physique, il existe une relation simple entre le volume critique d'un corps et ses dimensions moléculaires.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. F. JOLIET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2508 et 252, 1961, p. 116.

(2) PAULING, *La nature de la liaison chimique.*

(3) SASLAWSKY, *Z. Phys. Chem.*, 109, 1924, p. 111.

(4) LORENZ et HERZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 138, 1924, p. 330.

(Collège Scientifique d'Arsonval, Limoges, Haute-Vienne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique.* Note (*) de M. **Gilbert Brebec**, Mlle **Viviane Lévy** et M. **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a introduit des gaz rares dans différents métaux par décharge électrique. L'utilisation des isotopes ^{133}Xe et ^{85}Kr a permis de préciser la répartition du gaz rare à l'intérieur du métal et sa concentration moyenne.

Pour pouvoir étudier les mécanismes de diffusion et de précipitation des gaz rares dans les métaux il était indispensable de disposer de systèmes métal-gaz rare simples.

Dans ce but, on a étudié l'introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique dans une cathode creuse, suivant une méthode analogue à celle utilisée par Le Claire (1) : on applique une tension continue comprise entre 200 et 800 V entre une anode cylindrique de nickel et une cathode constituée par un creuset de tantale dans lequel est placé le métal à étudier (U, Ag, Zr) (*fig.* 1). Les décharges sont effectuées sous une pression de 0,1 à 1 mm Hg, la plupart des expériences étant réalisées avec les mélanges $^{133}Xe/Xe$ ou $^{85}Kr/^{90}Kr$.

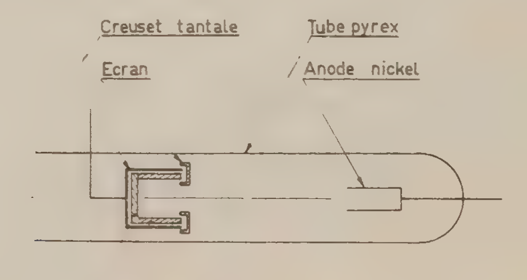


Fig. 1. — Schéma du tube de décharge.

Après quelques heures de décharge, on constate que la majeure partie de la cathode est rugueuse à l'exception de deux anneaux lisses admettant l'axe du cylindre comme axe de révolution, l'un situé sur la surface latérale, et l'autre sur le fond du creuset. La mesure de l'activité β-γ de différentes parties de la cathode montre que la majeure partie du gaz (80 %) est fixée dans ces zones lisses; ceci est confirmé par une étude antoradiographique (*fig.* 2).

Ayant repéré les régions les plus riches en gaz rares, on a mesuré sur celles-ci la pénétration maximale des gaz à l'intérieur du métal. Dans ce but, on enlève par abrasion superficielle, des couches successives de métal, dont l'épaisseur mesurée au moyen d'un comparateur au micron est

comprise entre 3 et 10 μ. Les mesures d'activité β-γ effectuées après chaque abrasion, aussi bien sur le métal enlevé que sur l'échantillon restant montrent que l'épaisseur de la couche chargée en gaz est loin d'être négligeable (elle atteint facilement plusieurs dizaines de microns). Elle varie suivant le métal et le gaz utilisé, mais dans tous les cas elle croît en fonction de la durée de la décharge électrique (*fig.* 3).

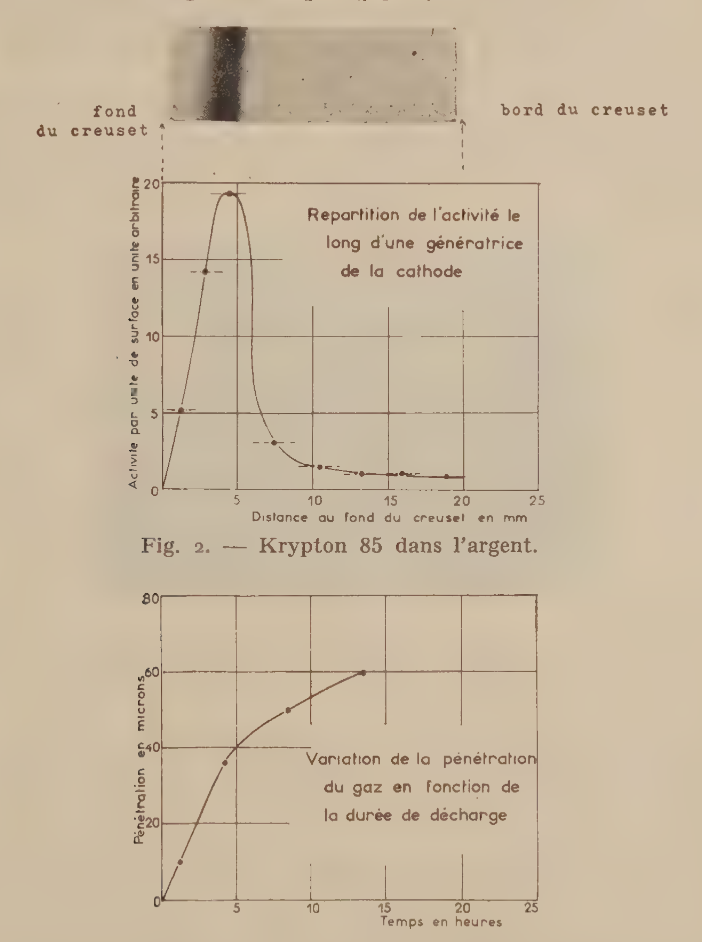


Fig. 2. — Krypton 85 dans l'argent.

Fig. 3. — Xénon 133 dans l'argent.

Cette couche ayant en général une épaisseur relativement grande, nous avons essayé de la mettre en évidence en observant micrographiquement des sections perpendiculaires à la surface bombardée par les ions. Quel que soit le gaz rare et le métal utilisé, on note l'existence d'une zone dont l'aspect (la cristallisation) est différent de celui du métal de base (*fig.* 4). Son épaisseur décroît du fond vers le bord du creuset, et, pour une région donnée de la cathode, cette épaisseur décroît en fonction de la masse atomique du gaz rare utilisé (elle n'est que de quelques microns pour les

décharges effectuées dans l'hélium durant 24 h). Cette zone est due à la redéposition d'atomes métalliques arrachés de certaines parties de la cathode par attaque cathodique.

En effectuant des autoradiographies sur les échantillons observés micrographiquement, on constate :

— qu'il n'y a pas de pénétration importante des gaz rares en l'absence du phénomène de « redéposition »;

— que la concentration du gaz rare varie dans la « zone redéposée »; elle est maximale dans la partie étroite de celle-ci.

Ainsi la formation de couches épaisses riches en gaz rares est en relation avec le phénomène de « redéposition ». Ceci n'est pas étonnant *a priori* car avec les énergies utilisées et en l'absence de ce phénomène le parcours des ions gaz rare dans les métaux ne devrait être que de quelques angströms. On peutdonc penser que l'introduction des gaz rares dans une cathode creuse s'effectue suivant un mécanisme voisin de celui proposé par Le Claire [1].

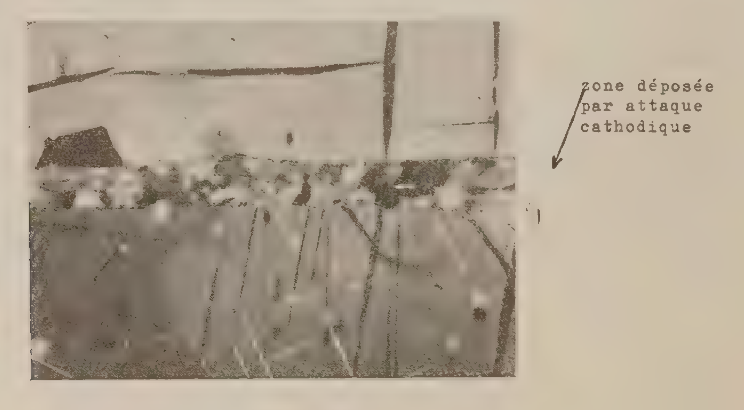


Fig. 4. — Uranium-krypton.
Soudure à 600°, 2 h (G × 700). Lumière polarisée.

Enfin afin de pouvoir examiner toutes les possibilités de cette méthode d'introduction des gaz rares dans les métaux, nous avons déterminé la concentration moyenne des gaz dans les régions les plus riches. Pour cela nous avons déterminé la quantité totale des gaz occlus dans la cathode, soit en fondant un échantillon et en analysant les gaz extraits au spectrographe de masse, soit par des mesures d'activité sur la surface des échantillons. Connaissant la quantité totale des gaz fixés et leur répartition dans la cathode nous avons pu estimer la concentration moyenne des gaz dans le métal. Dans nos expériences la concentration moyenne trouvée est comprise entre 0,5 et 1 at %.

(*) Séance du 9 janvier 1961.

(1) A. D. Le Claire et A. H. Rowe, *Revue de Métallurgie*, 52, n° 2, 1955, p. 94.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la surfusion du fer.*
Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude par analyse thermique a mis en évidence l'importance des surfusions avant solidification (plus de 150° C), qu'on peut observer sur des échantillons de fer pur, de fer Armco ou d'acier Thomas refondu. L'extrême dispersion des valeurs observées ne peut pas s'expliquer par les théories actuelles sur la germination.

Conditions des essais. — Les essais ont été effectués sur des échantillons d'environ 120 g de fer pur ou de fers industriels (acier Thomas et fer Armco), refondus en creuset d'alumine frittée sous une atmosphère d'argon purifié, dans un four à enroulement de molybdène à faible inertie thermique.

Chaque échantillon a été soumis à une série d'essais successifs comportant un chauffage jusqu'à la température désirée, immédiatement suivi, en général, d'un refroidissement jusqu'à une température de l'ordre de 1300° C, ce cycle thermique étant répété une vingtaine de fois en moyenne. Le refroidissement, réalisé en coupant le courant d'alimentation du four, s'effectuait à une vitesse d'environ 15° C/mn à l'état liquide.

La solidification était observée d'après la courbe f. é. m.-temps, tracée en continu sur un potentiomètre enregistreur « M. E. C. I. », au moyen d'un couple platine rhodié à 13 % Rh, dont la soudure chaude, protégée par une gaine en alumine frittée, plongeait dans l'échantillon.

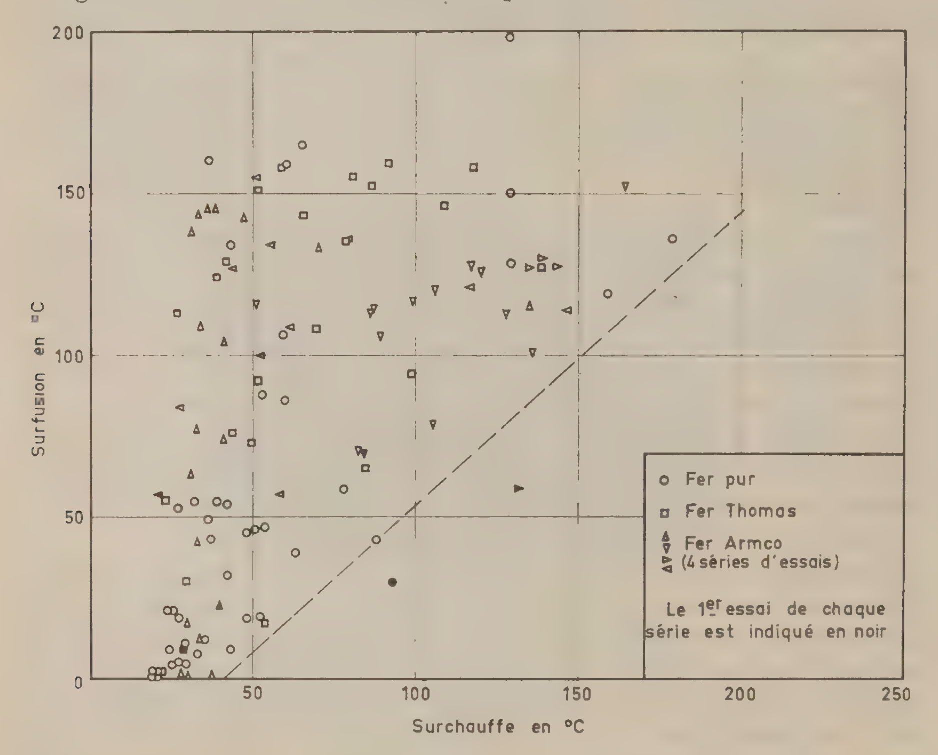
Importance de la surfusion du fer. — Les courbes d'analyses thermiques montrent que par refusion de fer pur ou industriel, on peut très aisément obtenir des surfusions considérables (les valeurs maximales ont été : fer pur, 198° C; fer Armco, 168° C; fer Thomas, 158° C). Ces résultats confirment les observations, déjà faites à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie sur du fer pur, par Cavalier (1) et Urbain (2), ou par Bardenheuer et Bleckman (3) sur du fer Armco.

Lorsqu'on reporte sur un même diagramme (*voir* la figure) la valeur de la surfusion en fonction de la valeur de la surchauffe (écart entre la température maximale atteinte au cours de l'essai considéré et la température de solidification mesurée dans le cas de faibles surfusions) on n'observe pas de différence fondamentale entre les trois sortes de fer. On constate que pour les faibles valeurs de la surchauffe, on obtient des valeurs très dispersées de la surfusion. Mais lorsqu'on élève la valeur de la surchauffe, on augmente la probabilité d'avoir une surfusion élevée.

A plusieurs reprises, on a essayé de maintenir en surfusion le fer Armco et le fer Thomas. Dans trois essais où la surfusion était comprise entre 70 et 110°, la solidification s'est produite spontanément au bout de quelques heures; dans deux essais, le métal a été maintenu avec une surfusion importante (115° pour le fer Armco, 150° pour le fer Thomas) pendant la

nuit entière, et la solidification ne s'est produite qu'au cours du refroidissement ultérieur de l'échantillon, la surfusion totale observée étant de 160-170° C.

Examen de divers facteurs. — Divers essais ayant été effectués en faisant varier certaines des conditions expérimentales, précédemment définies, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation entre le degré de surfusion et les facteurs expérimentaux suivants :



Durée du maintien à la température de surchauffe. — Quelques essais ont été réalisés avec un maintien de 1 ou 15 h, alors que dans les essais habituels le courant du four était coupé dès que la température désirée était atteinte.

Vitesse de refroidissement. — Sur l'un des échantillons de fer Armco on a effectué une série d'essais (avec une surchauffe de l'ordre de 100° C) en faisant varier la vitesse de refroidissement (entre 1 et 15° C/mn).

Influence de l'atmosphère du four. — Quelques essais ont été effectués sur le fer Armco en envoyant dans le tube-laboratoire du four une atmosphère sèche d'azote-hydrogène à 10 % d'hydrogène.

Évolution de la composition chimique du métal. — Au cours des essais il se produit une légère évolution de la composition chimique des échantillons; les fers industriels perdent notamment le peu de carbone (0,03 %)

qu'ils contiennent, mais on ne peut établir aucune correspondance entre la variation des valeurs de la surfusion et l'ordre chronologique des essais. On note, cependant, que la surfusion mesurée lors du premier essai est, en général, une des plus faibles de celles qui sont observées sur l'échantillon considéré pour un degré de surchauffe comparable.

CONCLUSIONS. — Ces essais, au nombre d'une centaine, montrent que les impuretés normalement présentes dans des fers industriels ne modifient pas fondamentalement le phénomène de surfusion par rapport à un fer de plus grande pureté chimique (notons, cependant, qu'aucun des fers examinés ne contenait de silicium). Dans les trois métaux, les valeurs de la surfusion, qui peut facilement dépasser 150° C, présentent une grande dispersion, notamment pour les faibles valeurs de la surchauffe, sans paraître se grouper autour d'une ou plusieurs valeurs moyennes; elles ne paraissent pas non plus dépendre directement de certaines conditions expérimentales comme la température de surchauffe atteinte, la durée du maintien à cette température ou la vitesse de refroidissement. Cette dispersion ne peut pas être directement expliquée par l'interprétation habituelle du phénomène de germination : germination hétérogène provoquée par des germes non détruits au cours de la surchauffe, ou germination homogène ayant une probabilité maximale pour une certaine valeur de la surfusion.

On notera, par ailleurs, qu'au cours d'autres essais il n'a été observé de surfusion importante, ni dans un alliage à 0,3 % C (surfusion d'une trentaine de degrés au maximum) ni dans deux aciers, le premier sans carbone, contenant 3,6 % Si, le second ayant 0,35 % C et 0,32 % Si (surfusion de quelques degrés). L'alliage à 0,3 % C a été également soumis à une série de solidifications successives dans une atmosphère décarburante (hydrogène humide); une surfusion de 100° C a été observée à la 28e solidification lorsque le métal était complètement décarburé. Ces essais montrent donc que le carbone et le silicium sont des éléments susceptibles d'atténuer la surfusion du fer; il n'est pas possible de dire pour l'instant s'ils agissent par la formation de composés insolubles dans le fer liquide, ou par une modification de la structure même du métal liquide.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) G. CAVALIER, *Proc. of the Symposium on the Physical Chemistry of Metallic Solutions and intermetallic compounds*, Communication n° 4 D, Teddington, juin 1958.

(2) G. URBAIN et autres, *Rev. de Métal.*, 56, juillet 1959, p. 69-99.

(3) P. BARDENHEUER et R. BLECKMAN, *Stahl und Eisen*, 61, 1941, p. 49.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence d'une déformation plastique sur la vitesse de diffusion intermétallique.* Note (*) de M. **Pierre Chollet**, Mlle **Irmgard Grosse** et M. **Jean Philibert**, présentée par M. Albert Portevin.

Des éprouvettes trilames Fe-Ni-Fe ont été soumises à une déformation par torsion alternée (vitesse de cisaillement en surface $d\gamma/dt$ égale à $6{,}3.10^{-4}$ et $6{,}3.10^{-3}\ s^{-1}$) pendant le recuit de diffusion à 1200° C. Les courbes concentration-distance ne mettent en évidence aucun effet de la déformation sur la vitesse de diffusion.

On sait que, si la diffusion s'effectue par un mécanisme d'échange atome-lacune, le coefficient de diffusion dans un métal de structure cubique est proportionnel à la concentration en lacunes. On peut donc se demander si l'introduction de lacunes en nombre supérieur à celui de l'équilibre thermique (par irradiation ou par écrouissage au cours de la diffusion)

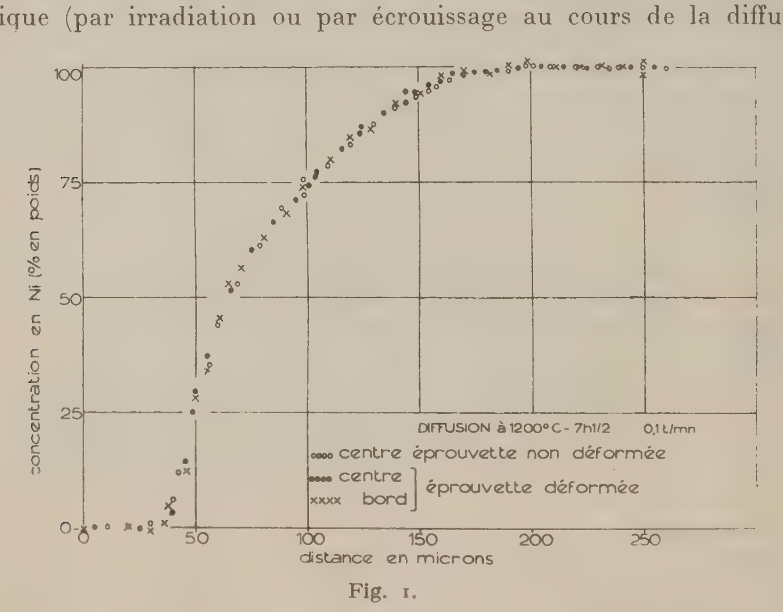


Fig. 1.

provoquera un accroissement de la vitesse de diffusion. Plusieurs auteurs ont effectivement observé une augmentation du coefficient d'autodiffusion avec la vitesse de déformation sur des échantillons de fer (1) et d'argent (2), (3). Cependant, des résultats contraires ont été obtenus par d'autres chercheurs (4). Les conditions expérimentales (réalisation des couples, mode de déformation, température) n'étant pas les mêmes dans tous les cas, la comparaison critique de ces divers travaux est assez difficile (5).

Nous avons cherché à étudier ce même phénomène dans le cas de la diffusion chimique, et en nous plaçant dans des conditions de température et de vitesse de déformation qui, d'après les travaux cités (1), (2) (3), parais-

saient les plus favorables pour observer un effet important. Nos essais ont été effectués sur des trilames Fe-Ni-Fe constitués d'une plaquette de nickel de haute pureté soudée entre deux plaques de fer extra-doux [6] par laminage [7]. Des éprouvettes cylindriques ont été prélevées dans la tôle trilame ainsi préparée, de telle sorte que la feuille de nickel d'une épaisseur d'environ 0,5 mm soit située dans le plan méridien des éprouvettes; celles-ci ont une longueur utile de 50 mm et un diamètre de 6 mm. Elles ont été soumises à des déformations de torsion à 1200° C en atmosphère d'argon purifié sur une machine de torsion à chaud [8]. Nous avons choisi

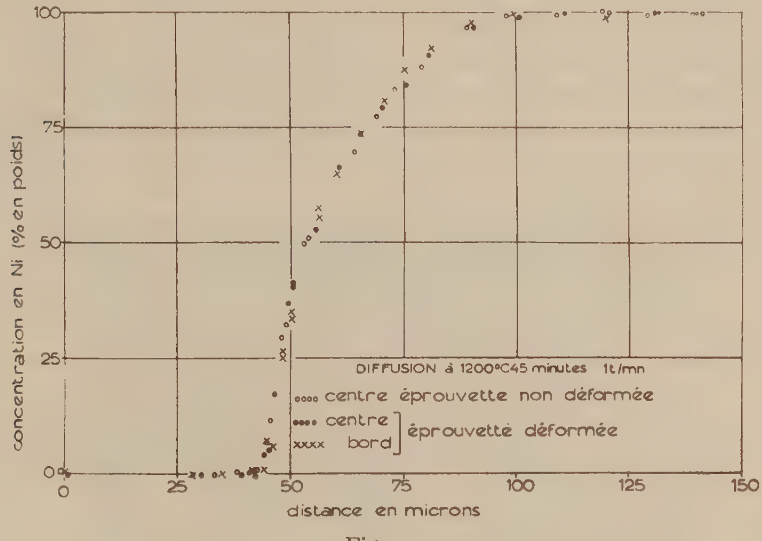


Fig. 2.

des vitesses de torsion égales à 0,1 et 1 t/mn, ce qui correspond à la surface de l'éprouvette à des vitesses de cisaillement respectivement égales à $6,3.10^{-4}$ et $6,3.10^{-3}$ s^{-1}.

Afin d'éviter le décollement du trilame au cours de la déformation et de comparer des éprouvettes dans le même état géométrique, la torsion a été appliquée par alternances, soit une déformation de 1/8e ou 1/12e de tour et retour à la position initiale, nouvelle déformation (dans le même sens) 1/8e ou 1/12e de tour, et ainsi de suite. Pour les deux vitesses de déformation utilisées, la déformation totale a été limitée à 176 ou 264 alternances, ce qui aurait représenté, si la torsion avait été appliquée toujours dans le même sens, 44 tours de torsion, soit une déformation superficielle de cisaillement de 16,6 ou 1 660 %.

Pour chaque essai de torsion, nous avons comparé l'éprouvette déformée à une autre éprouvette qui avait subi le même traitement thermique, mais sans déformation. Nous avons préparé des sections métallographiques au milieu des éprouvettes, perpendiculairement à leur axe. Dans tous les

échantillons, le front de diffusion est très régulier avec quelques traces de diffusion intergranulaire du côté du fer, mais celle-ci est négligeable du fait de la grosseur du grain. On observe en outre une rangée de pores parallèles au front de diffusion, qui sont caractéristiques d'un effet Kirkendall, donc d'un mécanisme de diffusion par lacunes. Il n'est pas possible de différencier les échantillons déformés et non déformés par le nombre et la taille des pores.

Les concentrations en nickel et en fer ont été mesurées au moyen de la microsonde de Castaing, le long de droites perpendiculaires à l'interface Fe-Ni. Ces mesures ont été faites au centre (région de déformation minimale) et vers la périphérie (à 100-250 μ du bord; région de forte déformation) des échantillons déformés, et seulement au centre des échantillons non déformés. Les courbes concentration-distance ainsi obtenues se rapportent à la seule diffusion en volume, et sont représentées sur les figures 1 et 2 pour les deux vitesses de déformation utilisées. On voit que, *à la précision de nos mesures* (environ 1 à 2 %), *il n'est pas possible de mettre en évidence l'effet de l'écrouissage, même pour la plus grande vitesse de déformation*. On remarque, en outre, que les largeurs des zones de diffusion des échantillons déformés à des vitesses de 0,1 et 1 t/mn sont dans le rapport des racines carrées des durées de diffusion comme on peut s'y attendre si la déformation n'a pas d'influence sur la vitesse de diffusion. Il faut noter que les vitesses de déformation employées dans nos essais sont nettement supérieures à celles qu'ont utilisées Lee et Maddin (2), mais que le mode de déformation, entre autres choses, est différent (torsion alternée au lieu de torsion simple).

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) F. S. Buffington et M. Cohen, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 859.

(2) C. H. Lee et R. Maddin, *Trans. A. I. M. E.*, 215, juin 1959, p. 397.

(3) A. F. Forestieri et L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, juillet 1959, p. 99.

(4) J. B. Darby, C. T. Tomizuka et R. W. Baluffi, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 1, janvier 1959, p. 104.

(5) P. Chollet et J. Philibert, à paraître dans *Métaux-Corrosion*.

(6) C = 0,014 %; Mn = 0,083 %; P = 0,07 %; S = 0,009 %; Si = 0,009 %.

(7) Nous avons vérifié au moyen de la microsonde de Castaing qu'après cette préparation la diffusion est négligeable (la teneur en nickel tombe à 0,3 % à 2 μ du plan de soudure, et à moins de 0,1 % à 15 μ).

(8) C. Rossard, *Thèse*, 1960; *Métaux-Corrosion*, mars-avril-mai 1960, p. 112-115, 140-153 et 190-205.

MÉTALLURGIE. — *Sur la formation de graphites phéroïdal dans le système uranium-carbone*. Note (*) de MM. **Philippe Guinet** et **Pierre Blum**, transmise par M. Louis Néel.

Du graphite sous la forme sphéroïdale a été observé dans des alliages uranium-carbone à teneur en carbone supérieure à 9 %. Les différents aspects observés montrent que la formation du graphite sphéroïdal peut être expliqué dans ces alliages par la théorie de Stadelmaier.

Le graphite sphéroïdal ou nodulaire est connu depuis longtemps dans le système fer-carbone et confère aux fontes qui en contiennent des propriétés particulières. Il a été également signalé dans les systèmes rhénium-carbone ([1]), nickel-carbone, cobalt-carbone, fer-étain-carbone et cobalt-étain-carbone ([2]).

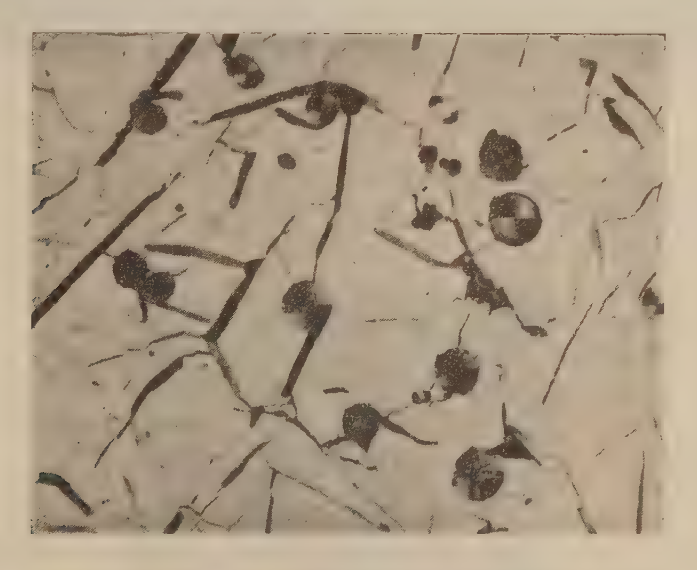


Fig. 1.

Aucune théorie satisfaisante sur le mode de formation de ces nodules n'avait été encore présentée, jusqu'à la publication récente d'un article de Stadelmaier ([2]) reprenant le problème d'un point de vue général et citant quelques exemples particuliers. Alors que jusqu'à présent, on admettait que les nodules croissaient du centre vers l'extérieur, donc dans le sens centrifuge uniquement, Stadelmaier suppose qu'il existe dans le liquide des bulles de vapeur, même en dessous du point d'ébullition de celui-ci, et que le graphite provenant du liquide se dépose à l'intérieur de ces bulles, la croissance vers le centre (centripète) se poursuivant jusqu'à l'obtention d'une sphère pleine de graphite. La sphère étant pleine

de graphite, la croissance peut continuer, cette fois vers l'extérieur, conduisant à une forme un peu différente. Parfois, une lamelle de graphite est observée tangentiellement à la sphère.

Nous avons, pour notre part, observé du graphite sphéroïdal dans le système uranium-carbone et nous nous proposons de montrer que nos

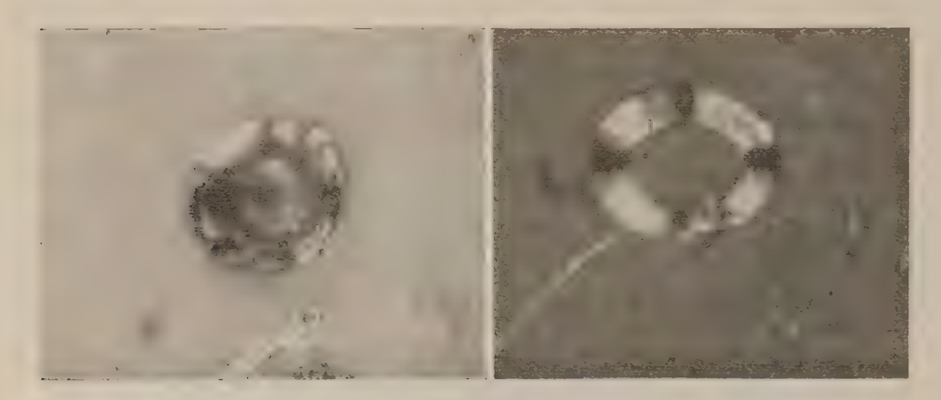


Fig. 2. Fig. 3.

observations concordent avec celles de Stadelmaier. Des alliages uranium-carbone ont été préparés au four à arc par réduction carburante de l'oxyde UO_2, sous argon à faible pression. L'extrémité de l'électrode est



Fig. 4.

en graphite, mais on obtient le même résultat avec une extrémité en tungstène. Pour les produits les plus carburés (9 à 11 % de carbone), les micrographies présentent un fond uni (composé de dicarbure UC_2 et de quelques pour-cent de monocarbure UC) parsemé de graphite libre sous deux formes : 1° lamelles; 2° graphite sphéroïdal (*fig.* 1).

Les nodules apparaissent à chaque réduction carburante de UO_2 quand la quantité initiale de carbone est suffisante, et sont d'autant plus nom-

breux que la teneur en carbone total du produit est plus élevée. L'obtention de ces nodules n'est d'ailleurs pas liée au mode de préparation décrit ci-dessus ($UO_2 + C$), la fusion à l'arc de mélanges $UC + C$ conduisant aussi à la formation de nodules et de lamelles, pourvu que la teneur finale en carbone soit supérieure à 9 %.

L'examen des échantillons nous a amenés à observer, à plusieurs reprises, du graphite sphéroïdal incomplet, c'est-à-dire formé d'une sphère de graphite, soit creuse (*fig.* 2), soit pleine d'un mélange $UC_2 + UC$ semblable à la matrice (*fig.* 3 et 4).

En lumière polarisée on observe toujours la structure rayonnante du graphite semblable à celle des nodules pleins; pour les sphères creuses, on retrouve l'aspect indiqué par Stadelmaier (*fig.* 2).

Il semble donc qu'on soit en présence :

— pour les sphères creuses, de nodules en cours de formation suivant la théorie de Stadelmaier. Cette formation serait incomplète à cause de la solidification de la matrice avant remplissage de la sphère par le graphite;

— pour les sphères remplies de constituants de la matrice, de nodules en formation dans le liquide, la rupture de l'écorce de graphite ayant permis l'irruption du liquide à l'intérieur. La figure 4 montre nettement ce point de rupture.

La présence de graphite sphéroïdal dans les alliages uranium-carbone à teneur en carbone supérieure à 9 et 16 % (correspondant au dicarbure) semble donc bien due à l'existence de bulles de vapeur dans le liquide, conformément à la théorie de Stadelmaier. Mais ici, à la différence de ce qui a lieu pour les fontes à graphite sphéroïdal, la présence d'un élément générateur de bulles n'est pas nécessaire, la tension de vapeur de l'uranium, à la température atteinte dans l'arc (au moins 2 500°), étant suffisante pour en provoquer la formation.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) J. E. Hugues, *J. Less Common Metals*, 1, 1959, p. 377.
(2) H. Stadelmaier, *Z. Metallkunde*, 51, 1960, p. 601.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action des solutions aqueuses de lithine sur la cellulose-I et la cellulose-II.* Note de M. **Kanji G. Ashar**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la fixation de la lithine en solution aqueuse par la cellulose-I et la cellulose-II. Accessibilité comparée des deux variétés de cellulose pour la lithine.

L'action des solutions aqueuses de bases alcalines sur la cellulose-I (cellulose native) conduit à la formation de composés moléculaires d'addition appelés « alcali-celluloses ». La quantité d'alcali fixé par la cellulose atteint au maximum une molécule par motif celloglucane ([1]). Toutefois avec la lithine, il n'a pas été possible de mettre en évidence des combinaisons moléculaires d'addition correspondant à des rapports stœchiométriques simples $[xC_6H_{10}O_5.yMOH]_n$ telles qu'il s'en forme avec les autres bases alcalines, bien qu'il y ait un fort gonflement de la cellulose au cours de la fixation de la base et une modification du cliché de diffraction de rayons X. D'autre part, il est bien connu que la cellulose, suivant son origine et le prétraitement qu'elle peut avoir subi, se comporte différemment vis-à-vis des agents réactifs et notamment des alcalis. Les différences portent sur la quantité de réactif fixé, sur le gonflement et sur la rétention des solutions d'imprégnation. Il était donc intéressant de comparer la réaction de la lithine sur les deux variétés structurales cellulose-I et cellulose-II (mercerisée) et de rechercher si, dans le second cas, il n'y a pas formation d'une combinaison d'addition stœchiométrique.

L'étude de cette réaction a été effectuée, comme précédemment avec la cellulose-I, en utilisant une variante de la méthode des restes de Schreinemakers ([2]). La cellulose-II a été préparée par mercerisation à l'aide d'une solution aqueuse NaOH 4 N, de coton-linters blanchi. Après lavage soigné pour éliminer la soude, la cellulose-II a été séchée à 105° à poids constant et mise en contact avec un très grand excès de diverses solutions aqueuses de lithine de concentrations déterminées, durant 24 h à 20°. L'alcalicellulose est ensuite essorée progressivement par pressage. Les prélèvements effectués en cours d'essorage, au nombre de quatre ou plus, sont analysés pour déterminer leur contenu en cellulose, alcali et eau.

La fixation de lithine par la cellulose-II (*fig.* 1, II) constatée par cette méthode est différente de celle observée pour la cellulose-I (*fig.* 1, I). Elle lui est supérieure dès les très faibles concentrations de la solution alcaline d'imprégnation. L'excès de fixation d'alcali augmente au fur et à mesure que la concentration de la solution de lithine croît, il passe par un maximum pour les concentrations comprises entre 2,25 et 3 N et devient nul à partir de la concentration 4,25 N. Au-delà de cette concentration la fixa-

tion de la lithine est la même pour la cellulose-II et la cellulose-I et atteint 0,75 mol de base par motif de celloglucane dans les solutions 5 N.

L'examen du cliché de diffraction de rayons X de cellulose-I imprégnée d'une solution de lithine, ne révèle une modification du réseau cristallin qu'à partir de la concentration 3 N environ, et les taches de diffraction de la cellulose primitive ne sont plus apparentes au-delà de la concentration 4 N. Il semble donc que la différence de fixation de lithine par

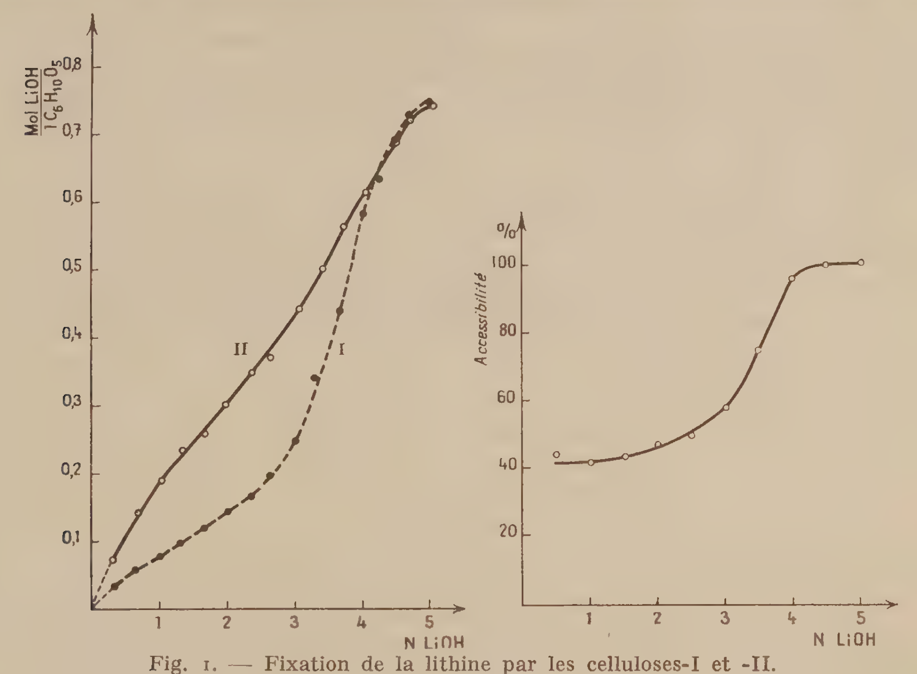


Fig. 1. — Fixation de la lithine par les celluloses-I et -II.

Fig. 2. — Accessibilité de la cellulose-I par rapport à la cellulose-II pour la fixation de la lithine.

les deux variétés de cellulose soit due à leurs différences de structure : l'excès de fixation de lithine par la cellulose-II devenant nul quand le réseau de la cellulose-I a été complètement modifié.

Il est vraisemblable que, par suite du volume important de l'ion Li^+ hydraté, sa fixation sur les hydroxyles réactifs de la cellulose-I ne s'effectue d'une manière importante que dans les domaines les moins bien ordonnés des fibres, tandis qu'avec la cellulose-II, la fixation de l'alcali s'effectue dans toute la masse cellulosique à la faveur du changement structural qui permet une accessibilité plus grande. La figure 2 donne le taux d'accessibilité de la cellulose-I par rapport à la cellulose-II en fonction de la concentration des solutions aqueuses de lithine.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que donne l'étude du système cellulose-II —NaOH—H_2O par la même méthode ([3]), on constate que

l'accroissement de fixation de l'alcali par la cellulose-II est semblable dans les deux cas. Mais, avec la lithine, on n'observe pas la formation de combinaison d'addition définie avec l'une ou l'autre des deux variétés de cellulose, tandis qu'avec la soude se manifestent des composés stœchiométriques identiques dans les deux cas. On peut donc conclure de la méthode d'analyse employée présentement pour l'étude des systèmes cellulose-alcali-eau, qu'outre la structure de la cellulose, ce sont surtout des facteurs tels que la réactivité des solutions alcalines, le degré de solvatation des ions alcalins, le volume de ces ions hydratés, l'intensité des forces d'interaction entre les ions alcalins et les molécules d'eau qui conditionnent la formation des combinaisons moléculaires d'addition alcalines de la cellulose.

(1) G. Champetier et K. G. Ashar, *Makromol. Chem.*, 6, 1951, p. 85.
(2) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
(3) G. Champetier, J. Néel et A. Denis, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2078.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement spectral et acidité de l'acide croconique, et de dérivés voisins.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres ultraviolets permet la détermination des constantes d'ionisation dont certaines sont remarquablement élevées.

Comme le laisse prévoir son comportement polarographique, la réduction de l'acide croconique (R) sur cathode de mercure dans HCl(N/10) procède en deux étapes de 2 F chacune. En maintenant le potentiel cathodique entre — 0,4 et — 0,5 V (par rapport à l'électrode à calomel saturée), on prépare le premier dérivé de réduction RH_2; entre 0,8 et — 1 V, on obtient RH_4 [1], [2].

On sait, de plus, que le dérivé carboxylé de RH_2 : RH (CO_2H) peut être obtenu par dégradation alcaline du rhodizonate de potassium. Sa réduction dans HCl(N/10) (parallèlement à RH_2), conduit à $RH_3(CO_2H)$.

R — (a) ou (b) : RH_2 — $RH(CO_2H)$

Les spectres de ces substances, inconnus jusqu'ici, sauf ceux de R [3] ont été mesurés dans l'ultraviolet et le visible, où l'on a porté $k=(1/cd)\log(i_0/i)$ en fonction de λ en millimicrons. Comme les acides et les divers ions ont des absorptions différentes, on a pu en déduire les pK. Dans un tampon de pH donné, on a en effet :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\frac{|\text{ion}|}{|\text{acide}|} \qquad (1)$$

où les | | désignent des concentrations; d'où le pK apparent (à la force ionique du tampon) si les deux termes de la fraction peuvent être mesurés.

Spectre de R (*fig.* 1). — Aux acidités supérieures à 1 N, le spectre ne varie plus : C'est celui de l'acide non ionisé. Aux pH > 4, il est également invariable et représente celui de l'ion bivalent (remarquer l'intensité de la bande).

Les deux acidités étant trop voisines, il n'est pas possible d'obtenir le spectre du premier ion à l'état pur [3]. Néanmoins, on constate qu'à pH > 1,50, tous les spectres ont un point isobestique ($\lambda = 327$). La valeur de $k = 20\,800$ doit représenter non seulement le coefficient du deuxième ion, mais aussi celui du premier. Aux acidités assez fortes (pH 0,3 et 0,7), on observe un autre point isobestique à $\lambda = 307$, preuve qu'outre l'acide, il n'existe qu'une autre forme : le premier ion.

Il est donc possible de calculer, à pH 0,3, la proportion α du premier ion, puisqu'à 327 mμ on connaît son absorption et celle de l'acide. On obtient α = 0,25 à pH 0,3.

Inversement, connaissant α, il est possible de calculer *k* du premier ion à toute longueur d'onde, puisque *k* de l'acide est connu. Le spectre ainsi calculé de l'ion 1 est représenté en pointillé.

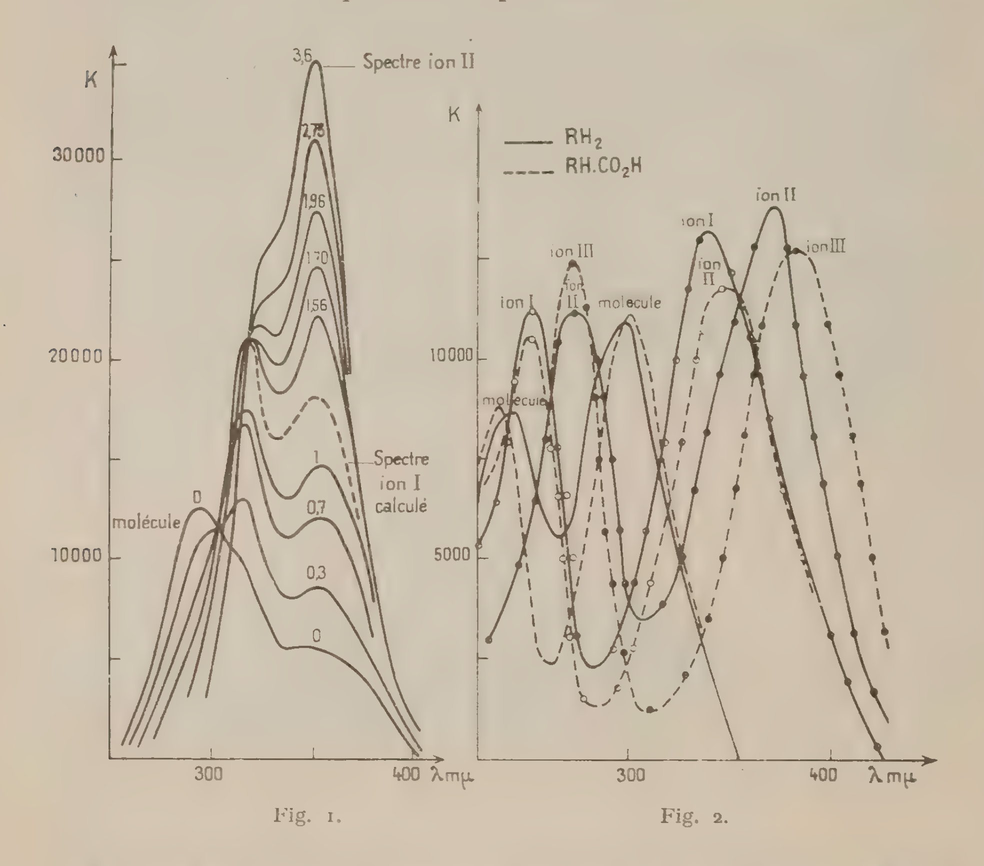


Fig. 1. Fig. 2.

pK_1 peut être calculé à partir de la formule (1), ce qui donne 0,78. On a utilisé également la longueur d'onde de 355 mμ, maximum d'absorption du premier ion dont on vient de déterminer le spectre; appliquant (1) à des solutions de pH 0,3, 0,7 et 1, on obtient une valeur moyenne: $pK_1 = 0{,}68$.

Pour le calcul de pK_2, on opère à pH > 1,60 où ne coexistent que les premier et deuxième ions, et à λ = 363 mμ, ce qui permet d'atteindre la proportion du deuxième ion, donc pK_2; soit $pK_2 = 1{,}97$.

Par électrométrie, on a trouvé, pour une solution 0,05 M de croconate titrée par HCl : 2,08 (et 1,90 en présence de NaCl 0,25 M). On remarquera la force de l'acide croconique due à l'intense résonance de l'ion (⁴), qui ne

se comporte pas comme un ènediol α, α'-cétonique puisqu'il ne donne pas de vagues polarographiques anodiques.

Spectres de RH_2 *et* $RH(CO_2H)$. — La fonction acide carboxylique est probablement si forte que les deuxième et troisième ions de $RH(CO_2H)$ sont comparables respectivement aux premier et deuxième de RH_2.

pK_1 n'a pu être évalué pour $RH(CO_2H)$, le spectre du premier ion semblant trop voisin de celui de la molécule. Valeurs des pK calculées :

	pK_1.	pK_2.	pK_3.
RH_2	2,9	7,4	–
$RH(CO_2H)$	–	2,9	7,8

Ils sont suffisamment éloignés pour que leur détermination ne présente pas de difficulté; l'ionisation provoque un effet bathochrome qui, pour l'ion le plus alcalin, est plus sensible chez $RHCO_2H$ que chez RH_2. On a représenté seulement les spectres des espèces pures, et non de leurs mélanges à divers pH (*fig.* 2).

L'analogie des spectres de RH_2 et de $RH(CO_2H)$ élimine la structure (*a*) pour RH_2, puisqu'elle est exclue pour le dérivé carboxylé.

Spectres de RH_4 *et* $RH_3(CO_2H)$. — Contrairement aux précédents, ces spectres ne présentent plus qu'une bande au lieu de deux, sa longueur d'onde étant sensiblement moyenne arithmétique des longueurs d'onde de ces deux bandes.

	pK_1.	pK_2.	pK_3.
RH_4	3,70	11,35	–
$RH_3(CO_2H)$	–	3,70	11,95

RH_2 et RH_4 sont réducteurs, mais RH_2 est bien plus sensible à l'oxydation par l'air que RH_4; cependant, RH_4 donne une vague anodique en milieu alcalin, et non RH_2. Les formes acides sont incolores, et les formes ionisées sont colorées en jaune.

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) Arcamone, Prévost et Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953.

(2) Nous avons constaté, en plus, que la polarographie de RH_4 fournit encore une vague très négative ($E_{1/2} = -1,10$ V) de 2 F. La réduction sur mercure donne lieu à la disparition progressive du spectre de RH_4, en même temps qu'à l'apparition d'une boue noirâtre au sein de la solution. En employant le plomb ou le zinc comme cathode, ceux-ci se recouvrent d'une pellicule noire.

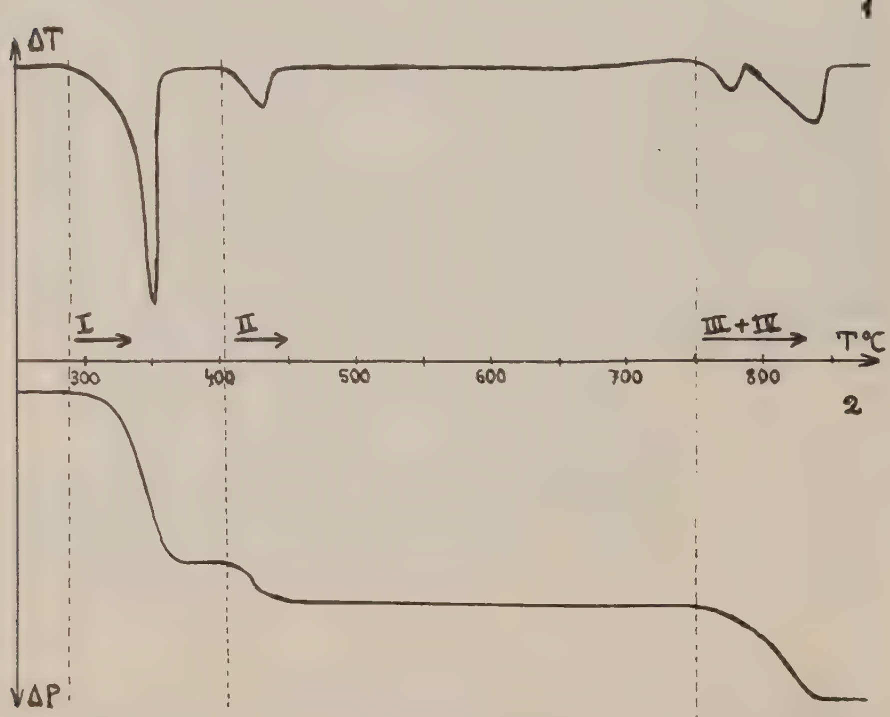
(3) Yamada, Mizuno et Hirata, *Bull. Chim. Soc. Jäpon*, 31, 1958, p. 543.

(4) West, Niu, Powell et Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6204.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV*
Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution thermique du tétrachlorure de niobium* $NbCl_4$. Note (*) de MM. **Philippe Frère** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le niobium, dans ses dérivés chlorés, peut présenter les états d'oxydation de 2 à 5. Schäfer (1), (2) a étudié : le tétrachlorure $NbCl_4$, le trichlorure qui présenterait de larges écarts à la composition stœchiométrique tels que le rapport Cl/Nb serait compris entre 3,13 et 2,67, $NbCl_2$ qu'il a obtenu par action du niobium sur le trichlorure à 800° C.



Analyse thermique différentielle (1) et thermopondérale (2) de $NbCl_4$ en atmosphère d'argon pur.

Dans le but d'établir les zones de stabilité des différents termes et d'élucider le mécanisme de leur décomposition, nous avons désiré tout d'abord bien connaître le tétrachlorure $NbCl_4$. Nous l'avons préparé par action d'un excès de $NbCl_5$ sur du niobium métallique à 99,5 % : le pentachlorure en excès est éliminé par sublimation sous vide à 130° C (3).

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale (*fig.* 1) permettent de fixer les caractères de l'évolution thermique, à la vitesse de 150°/h en atmosphère d'argon pur, du tétrachlorure de nobium : les

phases qui se forment sont identifiées par diffraction X. Ces trois méthodes permettent de tracer le tableau suivant de l'évolution thermique.

A partir de 290° C le tétrachlorure $NbCl_4$ se dismute suivant la réaction très endothermique (anomalie I) :

(I) $$2,15\,NbCl_4 \rightarrow 1,15\,NbCl_{3,13} + NbCl_5\nearrow$$

Le composé $NbCl_{3,13}$, identifié par son diagramme X, a sa formule déterminée par analyse : la variation de poids entraînée par cette évolution est en accord avec la formation de ce composé. La phase $NbCl_{3,13}$ est stable jusqu'à 405° C, température à laquelle elle commence à se dismuter (anomalie II) :

(II) $$5,06\,NbCl_{3,13} \rightarrow 4,06\,NbCl_{2,67} + NbCl_5\nearrow$$

la variation de poids enregistrée confirme la formule $NbCl_{2,67}$ déterminée analytiquement.

A partir de 750° C le chlorure $NbCl_{2,67}$ se décompose en deux étapes successives non séparables à l'analyse thermopondérale, dont la courbe n'accuse qu'un très léger changement de pente, mais parfaitement distinctes à l'analyse thermique différentielle. L'étude par diffraction X indique qu'entre les deux transformations, à 790° C, existe $NbCl_2$ qui se décompose immédiatement; le résidu de la thermolyse est du niobium et la perte de poids indique que les deux transformations successives peuvent s'écrire :

(III) $$3\,NbCl_{2,67} \rightarrow 2\,NbCl_2 + NbCl_4\uparrow$$

(IV) $$2\,NbCl_2 \rightarrow Nb + NbCl_4\uparrow$$

L'ensemble de ces deux réactions (III) et (IV) avait été observé (¹), (⁴) sans qu'un terme intermédiaire n'ait été signalé.

On peut remarquer que le tétrachlorure de niobium gazeux, qui doit être constitué de molécules $NbCl_4$ individualisées, existe à une température bien supérieure à celle qui voit le début de la décomposition de $NbCl^4$ solide : ce solide ne serait pas du type moléculaire mais bien plutôt du type macromoléculaire. L'étude des propriétés magnétiques doit donner, à ce sujet, de précieuses indications.

Nous nous proposons d'étudier, d'une manière analogue, l'évolution thermique de $TaCl_4$ et les réactions qui interviennent entre l'hydrogène et $NbCl_4$ ou $TaCl_4$ au cours d'une lente élévation de la température.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) H. Schäfer et K. D. Dohmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 1-25.
(²) H. Schäfer et P. Kahlenberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 291-326.
(³) H. Schäfer, C. Coser et L. Bayer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 256, 1951, p. 358.
(⁴) C. H. Brubaker et R. C. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3690.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borures de molybdène et de tungstène* MoB_4 *et* WB_4, *composés nouveaux*. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jacques Helgorsky**, présentée par M. Louis Hackspill.

Préparation et identification d'un borure de molybdène et d'un borure de tungstène, de même type MB_4, quadratiques, isomorphes. Ces composés, non signalés jusqu'alors, sont obtenus par union des deux corps simples; un fort excès de bore permet la combinaison totale du molybdène ou du tungstène, à 1400°. Ils sont dissociés totalement à 1600° avec mise en liberté de bore et formation du borure M_2B_5, réaction réversible qui a lieu en sens inverse de 1100 à 1400°.

Cinq borures de molybdène et quatre borures de tungstène ont été identifiés, jusqu'alors, sans ambiguïté. Quatre borures sont de même type pour ces deux éléments : M_2B, MB, MB_2, M_2B_5, mais le molybdène donne de plus Mo_3B_2; le borure MB est dimorphe; MB_2 n'est stable qu'à température élevée, et ne peut être conservé que par trempe; ainsi à 1600°, Mo_2B_5 se dissocie en MoB_2 avec mise en liberté de bore.

1. — Nous avons préparé et identifié un nouveau borure, le plus riche en bore de tous : MB_4. L'identification est faite par spectre de Debye-Scherrer et par analyse chimique.

La phase MB_4 apparaît assez facilement; il suffit de porter à 1100° sous vide un mélange des deux corps simples, comprimés à 20 t/ cm², avec au moins trois atomes de bore par atome de molybdène ou de tungstène. Elle coexiste toujours avec M_2B_5. En augmentant la proportion de bore dans le mélange mis en jeu, la phase M_2B_5 diminue progressivement alors que la phase MB_4 augmente.

Le rendement en borures MoB_4 et WB_4 augmente, tout d'abord, avec la température — un optimum se situe vers 1400° — et avec la proportion de bore utilisée. Pratiquement, il est sans intérêt de dépasser 10 atomes de bore par atome de molybdène ou de tungstène. Si la température est trop basse ou trop élevée, on n'obtient que le borure Mo_2B_5 ou W_2B_5 : c'est le cas à 1000 et 1600°. Nous avons, alors, réalisé les réactions :

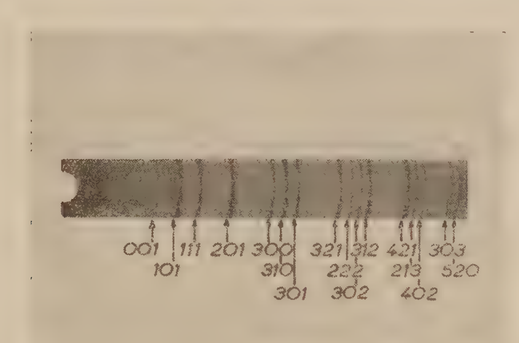
$$2\,Mo + 5\,B \rightarrow Mo_2B_5, \qquad 2\,W + 5\,B \rightarrow W_2B_5,$$
$$Mo_2B_5 + 3\,B \rightleftharpoons 2\,MoB_4, \qquad W_2B_5 + 3\,B \rightleftharpoons 2\,WB_4.$$

L'analyse chimique a porté sur un produit exempt de borure M_2B_5; elle doit distinguer le bore libre et le bore combiné. Un traitement à l'eau régale (1 HNO_3 + 2 HCl), à 15°, pendant 1 h solubilise le borure seul. On dose chacun des deux éléments dans la solution obtenue : bore, par titrage au pH-mètre du complexe formé par le *d*-mannitol — molybdène, par gravimétrie de MoO_3, résidu de la thermolyse à 550° du molybdate d'α-benzoïne-oxime — tungstène, par gravimétrie de WO_3, résidu de la thermolyse à 750° du tungstate de cinchonine.

De multiples dosages ont été faits, portant sur diverses préparations. Ils concordent d'une manière très satisfaisante. Le borure préparé contient un atome de molybdène ou de tungstène, pour quatre atomes de bore.

2. — WB_4 et MoB_4 sont quadratiques, avec des paramètres quasiment identiques, soit pour WB_4 : $a = 6{,}34$ Å, $c = 4{,}50$ Å; les densités déterminées au pycnomètre, dans l'eau distillée, sont : MoB_4, $d_{18}^4 = 4{,}8$; WB_4, $d_{18}^4 = 8{,}3$. Ces nombres correspondent à quatre molécules par maille; les densités théoriques sont respectivement : 4,96 et 8,40.

Les borures MoB_4 et WB_4 se différencient largement des tétraborures connus, par la valeur des paramètres. Ainsi, CeB_4, ThB_4, UB_4, sont aussi quadratiques avec quatre molécules par maille, mais ces derniers ont un rapport c/a notablement plus faible que pour MoB_4 et WB_4, soit respectivement $c/a = 0{,}568$, $0{,}567$, $0{,}562$, au lieu de $0{,}71$ [1].



3. — Nous avons fait une étude chimique des deux borures nouveaux, stabilité thermique et action du carbone, notamment.

MoB_4 et WB_4 sont dissociés à partir de 1600° avec perte de bore et transformation en borures inférieurs : Mo_2B_5 et MoB, W_2B_5 et WB.

Ces mêmes borures sont obtenus par action du carbone, mais à température plus basse. A 1400°, par exemple, WB_4 disparaît en 1 h s'il est mélangé avec 8 g % de carbone. Il se comporte ainsi comme d'autres borures, dont ThB_4, mais ce dernier donne un borure supérieur : ThB_6.

La dissociation de MoB_4 et celle de WB_4 au-dessous de 1600°, avec formation de borures inférieurs, ainsi que l'influence favorable du carbone sur cette transformation, expliquent que le tétraborure n'ait pas été obtenu par les divers auteurs qui ont étudié avant nous les systèmes Mo-B et W-B [2] [3].

La figure ci-dessus représente le spectre de diffraction X, obtenu pour WB_4 (montage Seeman-Bohling, pour la raie K_α du cuivre); les raies sont repérées par leurs indices.

La position des raies et leurs intensités sont rassemblées dans le tableau suivant :

Densité (Å) observée.	Densité (Å) calculée.	*hkl.*	Intensités.	Densité (Å) observée.	Densité (Å) calculée.	*hkl.*	Intensités.
4,48	4,48	001	tf	1,572	1,58	222	f+
3,65	3,66	101	F	1,53	1,53	302	f+
3,14	3,17	111, 200	m+	1,49	1,49	312, 401, 330	m+
2,58	2,59	201	TF	1,344	1,35	421	m+
2,11	2,11	300	m+	1,341	1,35	203	m+
2,00	2,00	310	TF	1,313	1,32	213	m
1,90	1,90	301	m	1,287	1,29	402	m
1,63	1,63	321	m+				

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) ZALKIN et TEMPLETON, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 391.

(2) KIESSLING, *Acta Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 893.

(3) STEINITZ, BINDER et MOSKOWITZ, *J. Metals*, 4, 1952, p. 983.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Température de cuisson d'une argile et propriétés physiques.* Note (*) de M. **Marcel Guillot** et Mlle **Denise Halot**, transmise par M. René Fabre.

Après étalonnage de la méthode à l'aide d'échantillons de durées de cuisson variables mais connues, fabriqués avec une argile déterminée, on peut évaluer, à partir des résultats fournis par la thermobalance et par la diffraction de rayons X, la température approximative de cuisson d'une terre cuite, si elle a été fabriquée avec la même argile.

De nombreux travaux ont été consacrés ([1]) aux changements de structure cristalline qui accompagnent la cuisson des argiles. Les transformations corrélatives de la cuisson peuvent également être étudiées en suivant les variations d'une propriété physique comme, par exemple, la dilatation, selon la méthode classique de Chévenard. Mais lorsqu'on se trouve en face de terres cuites d'origine inconnue, et que le problème posé par l'ethnographe ou par l'archéologue est de savoir si l'étude physicochimique de l'objet examiné peut permettre de préciser les conditions technologiques de sa fabrication, la première question est de chercher à connaître la température de cuisson: peut-elle être déduite des propriétés physiques de l'argile cuite?

Dans une publication antérieure, l'un de nous avait procédé, à la demande de P. Cintas ([2]), à l'examen d'un certain nombre d'échantillons de terres cuites provenant de fouilles puniques. Les deux méthodes qui avaient paru les plus intéressantes étaient la spectrographie d'émission ultraviolette, permettant de connaître la composition chimique globale, d'une part, et la diffraction de rayons X par la méthode de Debye et Scherrer, permettant d'étudier la structure cristalline, d'autre part. Mais le résultat qui avait été trouvé était que, malgré une grande ressemblance de composition chimique, une différence de structure assez importante apparaissait entre les terres cuites très anciennes (VIIe et VIIIe siècles avant J.C.), qui étaient peut-être importées du Moyen-Orient, et les poteries plus récentes (IIIe ou IVe siècle avant J.-C.) qui étaient certainement indigènes. Il s'agissait donc de savoir si les différences de constitution cristalline constatées provenaient d'une origine différente des argiles utilisées, ou si, l'argile étant la même, elles provenaient d'une différence dans les conditions de cuisson.

Avant de nous adresser aux terres archéologiques, nous nous sommes d'abord attachés à suivre sur des argiles provenant d'un gisement tunisien encore exploité et voisin des sites archéologiques, les différences de propriétés physiques qui accompagnent la cuisson. Nous avons employé, d'une part, la méthode de la thermobalance, et, d'autre part, la diffraction Debye et Scherrer. Nous avons travaillé sur une argile de Gamarth et sur une

argile de Nabeul. A titre de comparaison, quelques essais ont été effectués également sur une argile américaine provenant d'un gîte voisin de Oaxaca, dans le Sud du Mexique, et dans une province archéologique de civilisation zapothèque. Nous avons également procédé à des analyses chimiques des argiles par les procédés classiques. L'argile de Nabeul répondait à la composition suivante : perte au feu, 23,14 %; silice totale, 40,17; Fe_2O_3, 4,25; Al_2O_3, TiO_2, 11,57; CaO, 18,62. La cuisson des échantillons a été réalisée à partir d'une pâte obtenue par malaxage de l'argile avec de l'eau distillée, pâte avec laquelle on a façonné des éprouvettes cylindriques de 1 cm de diamètre et de 5 cm de longueur. Elles ont été maintenues d'abord à 100-105° C pendant 15 h, pour élimination de l'eau d'interposition, puis cuites dans un four tubulaire à baguettes de carborundum, dont la température était mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié. La cuisson a été effectuée, suivant les échantillons, à 600, 700, 800 ou 900°, le temps de cuisson étant tantôt de 1 h, tantôt de 9 h. L'examen à la thermobalance de Chévenard se faisait sur chaque échantillon (cuit ou non cuit) et portait sur une prise d'essai d'un poids voisin de 1 g. La variation de température était de 100° par heure, uniformément, de 20 à 1000°. La température était mesurée au couple thermoélectrique dans des conditions où l'équilibre thermique était assuré. On procédait à l'enregistrement photographique direct. On a opéré par comparaison, de la même manière, avec une éprouvette de calcite pure. Il résulte de l'examen des courbes, d'où l'on déduit facilement la perte au feu, que celle-ci varie de la manière suivante, en fonction des conditions de cuisson (en %).

			Durée de cuisson.	
			1 h.	9 h.
Pas de cuisson		23,14	–	–
Cuisson	600°	–	16,8	13,1
	700°	–	9,8	5,8
	800°	–	3,1	1,2
	900°	–	0,5	–

On voit donc que la simple lecture de la perte au feu sur la courbe permet de connaître approximativement la température de cuisson préalable de l'échantillon. Toutefois, la durée de cuisson influe aussi, et il en résulte que dans l'incertitude où l'on est de la valeur de cette durée, la température ne peut être fixée qu'avec une approximation assez grande, qui est de ± 25° entre 600 et 800° et ± 35° entre 800 et 900°. Quand le chauffage préalable a dépassé 850° pendant 9 h, ou 1000 pendant 1 h, la perte au feu devient sensiblement nulle. Il résulte de la forme de la courbe (perte au feu-température) que plus on se rapproche de 1000°, plus la méthode est imprécise. Cette perte au feu représente la somme de la décarbonatation (14,63 % pour l'argile non cuite) de la calcite contenue dans l'argile, et de la perte d'eau de constitution.

L'examen comparé des spectres de diffraction de Debye et Scherrer fournis, d'une part, par l'argile crue ou les différentes argiles cuites, et, d'autre part, par des minéraux de référence (kaolinite, montmorillonite, muscovite, mullite; quartz α, cristobalite; calcite, aragonite; chaux vive), montre que dans le spectre de l'argile crue apparaissent nettement les raies de la kaolinite, de la muscovite, du quartz et de la calcite, les raies les plus nettes étant celles de ces deux derniers minéraux. Sur l'argile cuite, on retrouve toujours le diagramme du quartz, quelle que soit la température de cuisson, et quelle que soit sa durée; ce serait seulement au-dessus de 1100° qu'il commencerait à s'affaiblir. En ce qui concerne la calcite, l'affaiblissement débute à 600°; à 700° il est considérable. Après 9 h à 700°, seule la raie la plus forte subsiste. A 800° en une heure, la totalité des raies de la calcite a disparu, mais au-dessus de 800° apparaissent des raies supplémentaires qui se développent si la cuisson est prolongée, ou si la température s'élève encore; elles semblent correspondre aux silicates monocalciques α et β (c'est-à-dire pseudo-wollastonite et wollastonite). Le seul examen du diagramme de rayons X permet donc, par repérage des raies, de contrôler les conditions de cuisson déjà fournies par la thermobalance.

Les essais que nous avons pratiqués sur les deux autres argiles signalées font apparaître des différences légères, mais, dans l'ensemble, les phénomènes gardent la même allure. Toutefois, pour que les conclusions puissent être certaines, il est nécessaire d'étalonner la méthode dans chaque cas, comme nous l'avons fait plus haut, à partir d'une argile fraîche et d'échantillons de durées de cuisson connues.

Tout ceci n'est valable que si l'examen des argiles cuites est fait *aussitôt après cuisson*, ou, tout au moins, quelques jours ou quelques semaines plus tard.

Nous examinerons dans une publication ultérieure les résultats fournis par les argiles cuites conservées très longtemps dans le sol.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) On trouvera une bibliographie d'ensemble dans D. Halot, *Recherches sur la technologie des terres cuites anciennes* (*Thèse Doct. d'État Pharm.*, Paris, 1958) (sous presse).

(2) P. Cintas, *Céramique punique*, Publications de l'Institut des Hautes Études de Tunis, 3e volume, Paris, Klincksieck, 1950, p. 434-442.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des amines par l'acide perchlorique en milieu anhydre. Application de la méthode polarovoltrique.* Note (*) de MM. **Jacques Émile Dubois** et **Pierre Camille Lacaze**, présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs amines aliphatiques et aromatiques sont dosées dans cinq solvants organiques grâce parfois à l'utilisation du perchlorate de diéthylanilium (PDA). La constante d'ionisation de la diéthylaniline ainsi que la constante de l'équilibre

$$[ClO_4^- DiH^+]^0 + B \rightleftarrows [BH^+ ClO_4^-]^0 + Di$$

ont été estimées en tenant compte de l'existence de paires d'ions dans l'acide acétique.

Un polarovoltmètre du type différentiel mis au point ces dernières années au laboratoire (1) a reçu de nombreuses applications en Chimie analytique [milieu aqueux (2), (3); milieu anhydre (5), (6)].

Principe de la méthode : Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes isométalliques qui font partie d'un circuit d'électrolyse dont l'intensité de courant est fortement réduite par une résistance en série. La tension de référence est arbitraire et se trouve être celle du milieu de dosage; la connaissance de sa valeur propre est superflue, et la recherche des conditions expérimentales n'exige pas de tracé préalable des courbes de polarisation.

Dans cette Note on étudie les dosages d'un certain nombre d'amines par $HClO_4$ dans cinq solvants.

1. Dosages dans divers solvants. — Tous les dosages ont été pratiqués dans des solutions d'amines dont la normalité était comprise entre 0,02 et 0,05 N et dont la teneur en eau n'excédait pas 0,5 %.

Les formes des courbes de dosages peuvent être assez différentes de la courbe classique en S de la potentiométrie (4). Dans le tableau ci-après nous n'indiquerons que les sauts de potentiels caractéristiques, ainsi que la correspondance (notée en pour-cent) entre le point d'inflexion et le point de neutralisation donné par l'indicateur.

A. *Acide acétique* (Ac OH). — Seules deux amines sont dosables directement : la diéthylaniline et la diméthylaniline. La monométhylaniline et l'aniline, susceptibles de s'oxyder, donnent de mauvais résultats.

Les cinq dernières amines (butylamine à pyridine) ne sont pas dosables directement. Cependant si l'on ajoute à leur solution une faible quantité d'une solution de PDA (rapport PDA/amine très faible), on obtient [colonne 2 (PDA)] un saut de potentiel qui correspond exactement au point de neutralisation. Le même phénomène s'observe si, au lieu d'ajouter du PDA, on ajoute du perchlorate de diméthylanilinium. Avec l'aniline et la monométhylaniline, le PDA est sans action.

B. *Acétonitrile, nitrobenzène, MIBC* (*méthylisobutylcétone*). — Dans ces solvants, la diéthylaniline donne une bonne courbe de dosage. Les autres amines donnent des dosages de qualités variables, qui peuvent être améliorés par l'apport du PDA (l'aniline et la

	Solvants.								
	Acide acétique.		Acétonitrile.		Méthanol.	Nitrobenzène (*).		MIBC (**).	
Amines.	1.	2(PDA).	1.	2(PDA).	1.	1.	2(PDA).	1.	2(PDA).
	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
Diéthylaniline........	500 (100 %)	–	480 (100 %)	–	10	165 (100 %)	–	125 (100 %)	–
Diméthylaniline......	150 (100 %)	–	70 (100 %)	–	2,5	200 (100 %)	–	0	–
Monométhylaniline...	0	–	10 (100 %)	–	7,5	8,5 (100 %)	–	0	–
Aniline..............	0	–	0	–	10	Oxydation	–	0	–
Butylamine..........	0	100 (100 %)	135 (98 %)	360 (100 %)	140 (100 %)	205 (100 %)	160 (100 %)	35 (100 %)	300 (100 %)
Dibutylamine........	0	100 (100 %)	145 (100 %)	200 (100 %)	45 (100 %)	145 (100 %)	210 (100 %)	235 (100 %)	370 (100 %)
Triéthylamine........	0	250 (100 %)	250 (100 %)	205 (100 %)	65 (100 %)	105 (96 %)	280 (100 %)	290 (100 %)	330 (100 %)
Pipéridine...........	0	150 (100 %)	90 (98 %)	175 (100 %)	60 (100 %)	200 (100 %)	250 (100 %)	175 (98 %)	275 (100 %)
Pyridine.............	0	150 (100 %)	0	125 (100 %)	15 (100 %)	150 (100 %)	200 (100 %)	30 (100 %)	250 (100 %)

(*) ClO_4H est dissous dans une solution de nitrobenzène + dioxanne (20 %).

(**) ClO_4H est dissous dans du dioxanne pur.

ΔE correspond au saut de potentiel maximal en millivolts enregistré lors d'une addition de titrant égale à 1/50e de centimètre cube.

monométhylaniline font exception). Lorsque le point d'inflexion est trouvé avant le point équivalent, l'addition du PDA rétablit la correspondance exacte entre les deux points expérimentaux.

C. *Méthanol.* — La courbe de dosage de la diéthylaniline est mauvaise. Le PDA est alors sans action sur les amines.

2. Influence du PDA. — Le simple fait d'ajouter du PDA à une solution d'amine à doser suffit parfois à modifier complètement la courbe de dosage, en apportant en général une nette amélioration.

Nous avons fait l'hypothèse que dans le cas du PDA, il y a déplacement de la diéthylaniline de son perchlorate.

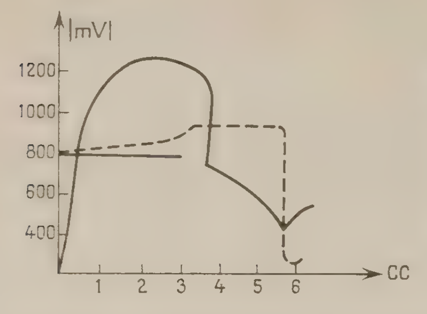
Par une étude spectrophotométrique dans l'ultraviolet, nous avons pu vérifier l'existence dans AcOH de l'équilibre entre paires d'ions du type

(I) $[DiH^+ClO_4^-]^0 + B \rightleftharpoons [BH^+ClO_4^-]^0 + Di$ (Di, diéthylaniline; B, amine à doser).

Lorsqu'il y a équilibre (I) le saut de potentiel correspond à la disparition des traces de Di. Cette même étude nous a permis de calculer la constante de l'équilibre (I) $K_I = 1,6$ pour B = pyridine, ainsi que la constante d'ionisation de Di, $K^i_{Di} = 0,6$ [notations employées par Kolthoff [8]].

3. Titrage de mélanges. — Nous citerons comme autre application du PDA son emploi dans le titrage pipéridine-pyridine dans MIBC. En l'absence de PDA, la courbe de dosage du mélange présente deux

points d'inflexion correspondant respectivement à la neutralisation de la pipéridine et de la pyridine. Le deuxième point d'inflexion, moins net que le premier, est amélioré en ajoutant un peu de PDA à la solution.



Sans P.D.A.	Avec P.D.A.
$\Delta E_1 = 105$ 98 %	$\Delta E_1 = 0$
$\Delta E_2 = 20$ 100 %	$\Delta E_2 = 300$ 100 %

La méthode polarovoltrique outre la voie à de nombreux dosages organiques : l'utilisation du PDA se révèle très intéressante pour les nombreux cas où le dosage direct par l'acide perchlorique paraît impossible.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. E. Dubois, P. Maroni et W. Walisch, *Annales Universitatis Saraviensis*, 1952, p. 237-241 et 319-325.

(2) J. E. Dubois et W. Walisch, *Annales Universitatis Saraviensis*, 1, 1952, p. 326-331; J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289.

(3) J. E. Dubois, M. R. Ashworth et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1453.

(4) *Mises au point de Chimie analytique* (Collection Gautier), Masson, Paris, 1957, chapitre Polarovoltrie (J. E. Dubois), p. 135-159.

(5) H. Reuschl, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebruck, janvier 1957; J. E. Dubois, M. R. F. Ashworth et H. Reuschl, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(6) J. E. Dubois et A. Guillaume, *Dosages d'acides organiques* (résultats non publiés).

(7) P. C. Lacaze, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

(8) J. M. Kolthoff et S. Bruckenstein, *J. Amer. Soc.*, 78, 1956, p. 1.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'hexyne-5 triol-1.2.3 à partir de l'acide kojique.* Note (*) de M. **Valentin Hérault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide hexahydrokojique, dont les fonctions alcools secondaires ont été bloquées par la méthyléthylcétone, et la fonction alcool primaire transformée en éther chloré, est soumis à l'action du sodium dans l'ammoniac liquide. On constate une ouverture partielle du cycle dioxolanique. Les produits de la réaction, hydrolysés en milieu chlorhydrique, conduisent à l'hexyne-5 triol-1.2.3, ou propargyl glycérol.

L'action des métaux alcalins sur les époxydes β-halogénés en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, permet de préparer des alcools éthyléniques. Au sein de l'ammoniac liquide, la réaction évolue vers l'obtention d'alcools acétyléniques ([1]), ([2]). Ces réactions ont été étudiées à partir des cycles tétrahydrofuranniques et tétrahydropyranniques. En particulier, E. R. Jones, L. Crombie et leurs collaborateurs ([3]), ([4]), à partir du chlorure de tétrahydrofurfuryle et de l'α-chlorométhyltétrahydropyranne, ont préparé le pentyne-4 ol-1 et l'hexyne-5 ol-1.

$$\underbrace{H_2C-(CH_2)_n-CH}_{O}-CH_2Cl \xrightarrow[NH_3]{Na} HO-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv CH \qquad (n = 2 \text{ ou } 3).$$

Nous avons déjà décrit ([5]) l'action de l'alliage sodium-potassium sur le diméthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 chlorométhyl-2 tétrahydropyranne, mais l'acétalisation des deux fonctions alcools secondaires vicinales de l'acide hexahydrokojique, ou époxy-1.5 hexanetriol-2.3.6, par la méthyléthylcétone, donne avec un meilleur rendement un composé d'un emploi plus pratique. Dans ce travail nous avons alors utilisé ce dernier dérivé comme matière première pour la suite des réactions.

Par action de $SOCl_2$, nous avons préparé le *méthyléthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 chlorométhyl-2 tétrahydropyranne* ($C_{10}H_{17}O_3Cl$) : $É_{17}$ 142-145°; d_4^{19} 1,155; n_D^{19} 1,4740. Cl %, calculé 16,10; trouvé 15,10.

En faisant agir le sodium dans l'ammoniac liquide à — 50° C, et en catalysant la réaction par le nitrate ferrique, nous isolons, dans les produits de la distillation, trois fractions assez complexes :

a. La fraction $É_{15} < 130°$, contient un peu de méthyléthylcétone, identifiable par ses dérivés cristallisés. Cette présence s'expliquerait par une décomposition partielle de l'acétal en milieu basique; ce fait, peu fréquent, a été signalé par quelques auteurs ([6]), ([7]).

b. La fraction intermédiaire, $130° < É_{15} < 145°$, rectifiée, donne le *méthyléthyl-2.2 propargyl-4 hydroxyméthyl-5 dioxolane* (I) ($C_{10}H_{16}O_3$) : $É_{20}$ 137-140°; d_4^{20} 1,071; n_D^{20} 1,4700. Calculé %, C 65,22; H 8,70; trouvé %, C 65,20; H 8,90.

L'*ester acétique* de (I) ($C_{12}H_{18}O_4$) bout à 147-148° sous 21 mm; d_4^{20} 1,057; n_D^{20} 1,4560. Calculé %, C 63,71; H 7,96; trouvé %, C 63,65; H 8,50.

L'hydrogénation de (I) sous pression normale en présence de nickel de Raney, conduit au *méthyléthyl*-2.2 *propyl*-4 *hydroxyméthyl*-5 *dioxolane* ($C_{10}H_{20}O_3$) : É$_{15}$ 116-119°; d_4^{15} 1,002; n_D^{15} 1,4480. Calculé %, C 63,80; H 10,70; trouvé %, C 63,40; H 10,64.

L'analyse des spectres infrarouges des produits (I) provenant de diverses préparations montre, en plus de l'absorption acétylénique à 2130 cm^{-1}, une légère bande allénique vers 1940 cm^{-1}, et parfois une bande méthylénique vers 1640 cm^{-1} (8), (9). Comme l'indiquait R. Paul en expliquant l'action du sodammonium sur le bromure de tétrahydrofurfuryle (10) la formation préalable d'un dérivé méthylénique serait suivie de l'ouverture du cycle avec migration des protons situés sur le carbone en β de l'oxygène et obtention d'un dérivé allénique (II) et d'un dérivé acétylénique (I).

c. Dans la fraction É$_{15}$ > 145°, nous constatons la présence de propargyl-glycérol (III), provenant de la décomposition partielle de (I) en milieu basique.

En soumettant les produits distillés entre 130° et 180° sous 15 mm, à l'hydrolyse en milieu acide très dilué, sulfurique ou mieux chlorhydrique, nous isolons l'*hexyne*-5 *triol*-1.2.3 (ou propargyl-glycérol), liquide coloré, très visqueux, et bouillant à 170-173° sous 12 mm ($C_6H_{10}O_3$) : d_4^{17} 1,198; n_D^{17} 1,5030. Calculé %, C 55,38; H 7,69; trouvé %, C 55,42; H 7,72.

Triphényluréthane : ($C_{27}H_{25}O_6N_3$) : F 200°; N %, calculé 8,62; trouvé 8,55.

Triacétate : ($C_{12}H_{16}O_6$) : É$_{12}$ 161-164°; d_4^{17} 1,1425; n_D^{17} 1,4532. Calculé %, C 56,25; H 6,25; trouvé %, C 56,25; H 6,40.

Le dérivé cuivreux de l'hexynetriol est colloïdal et très difficile à sécher. Les spectres infrarouges du propargyl-glycérol et de son triacétate montrent une bande acétylénique très nette vers 2140 cm^{-1}, mais aucune bande allénique n'a été décelée.

Par la semi-hydrogénation et l'hydrogénation totale du propargylglycérol, on obtient l'hexène-5 triol-1.2.3 et l'hexanetriol-1.2.3, dont les constantes sont en très bon accord avec les deux produits déjà décrits (5).

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) J.-C. MONTAIGNE, *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 340.
(2) H. NORMANT et J. FICINI, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 731.
(3) E. R. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 757.
(4) L. CROMBIE et coll., *J. Chem. Soc.*, 126, 1956, p. 35.
(5) O. RIOBÉ et V. HÉRAULT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2335.
(6) H. KAGAN et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 699.
(7) M. W. CRONYN et J. E. GOODRICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 3331.
(8) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 198.
(9) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 795.
(10) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 842.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des nitriles aromatiques δ-cétoniques. Passage aux lactones.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nitriles aromatiques δ-cétoniques, traités par le mélange de Bradsher conduisent facilement aux acides correspondants, puis aux lactones, par hydrogénation ou par traitement à l'anhydride acétique.

Les nitriles δ-cétoniques préparés par action de cyanure de benzyle sur les α-cétols ou sur les cétones β-éthyléniques correspondantes [1], sont hydrolysés (A et E), par chauffage à reflux en présence du réactif de Bradsher [2] (acide bromhydrique en solution hydroacétique).

Nous avons hydrolysé successivement les nitriles δ-cétoniques dérivant des cétones aliphatiques (A) : la méthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 ($R = R' = H$; $R'' = CH_3$); la diméthyl-2.2 phényl-1 cyano-1 pentanone-4 ($R = R' = CH_3$; $R'' = H$) et les nitriles δ-cétoniques dérivant de cyclanones (E) : le phényl-1 cyano-1 (cyclopentylone-2')-2 éthane ($n = 3$); le phényl-1 cyano-1 (cyclohexylone-2')-2 éthane ($n = 4$).

Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

L'hydrogénation, en présence de nickel Raney, du sel de sodium de l'acide δ-cétonique, conduit après acidification aux lactones saturées, (B) et (G). Les résultats sont exprimés dans le tableau II.

TABLEAU I.

Nitriles δ-cétoniques.	Acides δ-cétoniques.	Rdt %.
Méthyl-3 phényl-1 cyano-1 pentanone-4	Méthyl-4 phényl-2 hexanone-5 oïque (I)	81
Diméthyl-2.2 phényl-1 cyano-1 pentanone-4	Diméthyl-3.3 phényl-2 hexanone-5 oïque (II)	58
Phényl-1 cyano-1 (cyclopentylone-2')-2 éthane	Phényl-2 (cyclohexylone-2')-3 propanoïque (IV)	60
Phényl-1 cyano-1 (cyclohexylone-2')-2 éthane	Phényl-2 (cyclopentylone-2')-3 propanoïque (III)	46

TABLEAU II.

Acides δ-cétoniques.	δ-lactones.	Rdt %.
(I)	Diméthyl-5.6 phényl-3 tétrahydropyrone-2 (V)	90
(II)..........	Triméthyl-4.4.6 phényl-3 tétrahydropyrone-2 (VI)	64
(III).........	Phényl-3 cyclopentano-5.6 tétrahydropyrone-2 (VII)	78
(IV).........	Phényl-3 octahydrocoumarine (VIII)	78

Les acides -cétoniques ont été cyclisés directement (C et F), en les traitant à reflux pendant 4 h avec un excès d'anhydride acétique suivant la méthode de Shusherina et Lévina ([3]). On obtient les δ-lactones éthyléniques. Les résultats sont exprimés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Acides δ-cétoniques.	δ-lactones éthyléniques.	Rdt %.
(I).........	Diméthyl-5.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (IX)	76
(II)........	Triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (X)	71
(III).......	Phényl-3 cyclopentèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XI)	80
(IV).......	Phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII)	68

Dans le cas de la triméthyl-4.4.6 phényl-3 dihydro-3.4 pyrone-2 (X), on passe à la tétrahydropyrone-2 correspondante (VI) par hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney (D) avec un rendement de 83 %.

La phényl-3 coumarine a été atteinte par déshydrogénation de la phényl-3 octahydrocoumarine (VIII) et de la phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII).

L'hydrogénation catalytique de la phényl-3 cyclohexèno-5.6 dihydro-3.4 pyrone-2 (XII) fournit un stéréoisomère de la phényl-3 octahydrocoumarine (VIII *bis*) lequel déshydrogéné par le soufre conduit à la phényl-3 coumarine.

Les produits obtenus seront décrits dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.
([2]) C. K. BRADSHER, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 447.
([3]) N. P. SHUSHERINA, R. YA LEVINA et T. A. KAMINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk., S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 79.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des processus réactionnels des organométalliques solvatés.* Note de M[lle] **Monique Andrac**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action sur un organomagnésien chloré ou bromé de l'un ou l'autre constituant d'un couple de métamères allyliques chlorés ou bromés conduit toujours au même mélange de carbures de soudure, ce qui s'interpréterait par l'intervention d'un carbocation mésomère. L'effet de la substitution de l'iode au chlore ou au brome oblige à renoncer à une interprétation aussi simple.

Nous avons cherché à élucider le mécanisme de la réaction de condensation entre un halogénure allylique et un composé organomagnésien saturé :

$$RMgX + R'-CH=CH-CH_2X' \longrightarrow R'-CH=CH-CH_2-R$$

$$\text{ou} \quad RMgX + R'-CHX'CH=CH_2 \longrightarrow R-CH(R')-CH=CH_2$$

(flèches croisées entre les deux réactions)

Les facteurs dont semble *a priori* dépendre le rapport des poids des deux carbures escomptés sont : la nature du métamère mis en œuvre (primaire ou secondaire); la nature des halogènes X et X'; celle des radicaux R et R'. Nous avons donc examiné séparément l'influence de ces facteurs.

Naturellement tous les essais ont été effectués dans des conditions expérimentales très comparables : même solvant, même dilution, même température, même temps d'introduction; les carbures ont été extraits et séchés par les mêmes méthodes.

Nous nous sommes attachée à déterminer avec une précision suffisante la composition du mélange de carbures isomères obtenus. La chromatographie en phase vapeur nous a permis de le faire. Nous avons analysé les mélanges sur des colonnes O et K, c'est-à-dire dont la phase stationnaire est constituée, respectivement, par de la graisse de silicones et du polyéthylèneglycol.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1. *Condensation de deux halogénures allyliques métamères sur le même composé organomagnésien saturé.* — 1° Bromo et chlorobutènes :

$CH_3-CH=CH-CH_2Br$ et $CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ (sur différents organomagnésiens).
$CH_3-CHBr-CH=CH_2$ et $CH_3-CHCl-CH=CH_2$

2° bromopentènes :

$C_2H_5-CH=CH-CH_2Br$
$C_2H_5-CHBr-CH=CH_2$ (sur le bromure de propylmagnésium).

3° Bromohexènes :

$C_3H_7-CH=CH-CH_2Br$
$C_3H_7-CHBr-CH=CH_2$ (sur le bromure de propylmagnésium).

Nous avons de plus fait une seule expérience sur un couple de métamères primaire-tertiaire, les chlorométhylbutènes :

$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Cl$
(sur le bromure de propylmagnésium).
$(CH_3)_2CCl{-}CH{=}CH_2$

Le mélange de carbures obtenu est le même dans tous les cas considérés. Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés par Henne [1] sur un autre exemple.

2. *Changement de l'halogène de l'halogénure allylique.* — Les cas des bromo et chlorobutènes et des bromo et chloropentènes nous ont montré que l'halogène n'a pas d'influence.

3. *Changement de l'halogène du dérivé organomagnésien.* — Nous n'avons pas non plus noté de variation dans la composition des mélanges obtenus par action des bromo et chlorobutènes sur les magnésiens du bromure et du chlorure de propyle.

4. *Cas particulier où l'iode intervient.* — Une importante anomalie se signale dans le cas de l'iode, que cet élément existe dans l'un ou l'autre des réactifs en présence. En faisant réagir le chlorure de crotyle $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$ sur le dérivé organomagnésien de l'iodure de propyle (ou du bromure de propyle dont on a déplacé le brome par l'iode par introduction d'iodure de magnésium), nous constatons que le mélange de carbures obtenu est le même, mais diffère des mélanges obtenus dans les cas des opérations 2 et 3. D'autre part l'action de l'iodure de crotyle $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2I$ sur le bromure de propylmagnésium fournit un mélange intermédiaire.

L'identité des produits obtenus avec les bromure et chlorure ferait penser à une réaction par carbocation mésomère; mais la différence constatée pour l'iodure, ainsi que l'obtention prépondérante de carbures alléniques en remplaçant l'halogénure allylique par un halogénure propargylique semblent éliminer cette hypothèse.

D'ailleurs la présence d'iodure de magnésium dans la solution amenant dans tous les cas à des résultats à peu près identiques, il est normal d'admettre :

1° que l'iode introduit sous forme d'halogénure de magnésium dans un magnésien chloré ou bromé se substitue aux autres halogènes dans la constitution du réactif organomagnésien;

2° que l'halogène intervient dans le complexe intermédiaire dont dérivent les produits finaux de la réaction;

3° que dans le complexe les deux carbones extrêmes du système allylique jouent un rôle identique. Il est prématuré d'attribuer à ce complexe une structure précise.

[1] A. L. Henne, H. Chanan et A. Turk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3474.

(Laboratoire de Chimie organique, I, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des acides esters mésodihydroanthracéniques.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Le Hung Danh**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Par chauffage au reflux dans la triéthylamine, les acides esters mésodihydroanthracéniques cis sont partiellement transformés en leurs isomères trans dont la structure est démontrée par passage aux diesters trans déjà connus. Les acides esters trans et leurs chlorures permettent d'accéder directement à des méso dérivés dissymétriques du dihydroanthracène appartenant à la série trans.

Il a été précédemment établi que le diacide I (Z = Z′ = OH), certains céto-acides VII et certaines dicétones mésodihydroanthracéniques I(Z et Z′ = Ar), de structure cis, s'isomérisent plus ou moins complètement en dérivés trans correspondants II ou VIII, sous l'action des alcalis aqueux ou alcooliques ([1]), ([2]), ([3]). L'inversion de configuration qui doit s'effectuer par ionisation d'un atome d'hydrogène en méso serait déterminée selon une hypothèse récente ([4]) par la répulsion électrostatique s'exerçant entre les deux méso substituants dans la conformation favorisée de la molécule.

I: H, CO–Z / H, CO–Z′ ⇅ II: H, CO–Z / Z′–OC, H

III: H, CO_2H / H, CO_2R ⇅ IV: H, CO_2H / RO_2C, H

III → V: H, COCl / H, CO_2R ; IV → VI: H, COCl / RO_2C, H

VII: H, CO–Ar / H, CO_2H ⇅ VIII: H, CO–Ar / HO_2C, H

a) $R = CH_3$ b) $R = C_2H_5$

Une situation analogue se présente pour les acides esters cis III facilement accessibles à partir de l'anhydride transannulaire qui dérive du diacide cis, mais dans ce cas, l'emploi des alcalis pour réaliser l'inversion est évidemment prohibé; il semblait par suite indiqué d'essayer l'action des amines tertiaires et nous avons choisi en premier lieu l'une des plus basiques : la triéthylamine.

Nous avons effectivement observé une isomérisation partielle avec les acides esters cis, méthylique III *a* et éthylique III *b*, dans les conditions suivantes :

L'acide ester cis est dissous dans la triéthylamine pure; on porte au reflux durant 4 h, puis on chasse l'amine par distillation dans le vide.

On obtient alors un mélange de cristaux résineux qu'on redissout dans le benzène et chromatographie sur gel de silice. Par élution avec des mélanges benzène-éther on recueille successivement une fraction d'acide ester trans IV représentant 20 à 25 % de la matière de départ, une fraction constituée d'un mélange des deux isomères (5 % environ) et enfin une fraction d'acide ester cis III de départ qui domine toujours dans le produit brut d'isomérisation (50 à 60 %).

Nous avons ainsi obtenu les deux mono-esters suivants de l'acide méso-dihydroanthracène dicarboxylique trans :

— Monoester méthylique, IV *a*, $C_{17}H_{14}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 210-211° (benzène).

— Monoester éthylique, IV *b*, $C_{18}H_{16}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 179-180 (oxyde de butyle).

La prolongation du reflux dans la triéthylamine n'augmentait pas la proportion de dérivés trans dans les mélanges bruts de réaction. Evidemment l'isomérisation peut s'effectuer dans les deux sens et nous avons constaté qu'on obtient des mélanges identiques aux précédents lorsqu'on soumet les acides esters trans au même traitement.

De même que leurs isomères cis, ces acides esters trans conduisent facilement aux chlorures d'acides correspondants par action ménagée du chlorure de thionyle (1), (2) :

— chlorure ester méthylique trans, VI *a*, $C_{17}H_{13}O_3Cl$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 110-111° (décomp.) (oxyde de butyle);

— chlorure ester éthylique trans, VI *b*, $C_{18}H_{15}O_3Cl$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 68-69° (décomp.) (oxyde de butyle).

L'action des alcools en présence de pyridine sur les chlorures esters apporte une confirmation de la structure trans de ces composés, l'alcool méthylique sur VI *a* et l'alcool éthylique sur VI *b* conduisant intégralement aux diesters trans correspondants déjà décrits par J. Mathieu (1). De plus, l'action de l'alcool éthylique sur VI *a* ou celle de l'alcool méthylique sur VI *b* permettent d'obtenir un nouveau composé : le diester mixte méthylique-éthylique trans II ($Z = OCH_3$, $Z' = OC_2H_5$), $C_{19}H_{18}O_4$, cristaux incolores, $F_{inst.}$ 80-81° (méthanol), isomère du diester mixte cis décrit précédemment (1).

La transformation de la fonction acide carboxylique en fonction chlorure d'acide par le chlorure de thionyle s'accompagne parfois d'une inversion de la configuration au niveau du carbone α [*voir* en particulier (5)]. Une telle inversion paraissait peu probable dans le cas présent, toutefois il était facile de s'assurer qu'elle ne s'était pas produite en faisant agir le diazométhane sur les nouveaux acides esters résultant de l'isomérisation. Nous avons vérifié que le dérivé méthylique conduit bien ainsi au diester méthylique trans et le dérivé éthylique au diester mixte trans, ce qui établit rigoureusement la structure trans IV pour ces acides esters.

Les chlorures esters trans VI constituent des matières de départ intéressantes pour la synthèse de méso dérivés dissymétriques appartenant à la série trans. Il nous a paru souhaitable pour commencer de soumettre le chlorure ester méthylique VI *a* aux réactions précédemment effectuées sur l'isomère cis V *a* ([2]). Notons tout d'abord que l'action de la chaleur ou celle du Cl_3Al dans le CS_2 provoque de la même manière une décomposition quantitative en ester méthylique de l'acide anthracène carboxylique-9, par départ de CO et HCl.

Comme dans le cas de l'isomère cis, les condensations de Friedel-Crafts sont toutefois possibles avec les composés aromatiques suffisamment réactifs tels que le toluène et l'anisole et nous avons pu préparer de cette façon les esters de céto-acides trans VIII, obtenus antérieurement par isomérisation de céto-acides cis VII.

— Ester méthylique de l'acide *p*-toluyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 trans, VIII (Ar = *p*-C_6H_4 — CH_3), $C_{24}H_{20}O_3$, $F_{inst.}$ 139-140° (méthanol), déjà isolé par estérification de l'acide correspondant ([2]).

— Ester méthylique de l'acide *p*-anisoyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 trans, VIII (Ar = *p*-C_6H_4 — OCH_3), $C_{24}H_{20}O_4$, $F_{inst.}$ 159-160° (éthanol), qui s'est révélé identique au produit formé par action du diazométhane sur le céto-acide correspondant ([3]).

Nous poursuivons actuellement sur d'autres esters mésodihydroanthracéniques l'étude des isomérisations sous l'influence de la triéthylamine.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) J. Mathieu, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 225.

([2]) J. Rigaudy, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 424.

([3]) J. Rigaudy et J. M. Farthouat, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1261.

([4]) A. Beckett et B. A. Mulley, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 4159.

([5]) A. Burger et W. L. Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2198.

(*Laboratoire de Chimie organique
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielle,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le Dévonien du massif de Ferques en Boulonnais.* Note (*) de M[lles] **Dorothée Le Maître** et **Irène Devos**, transmise par M. Gaston Delépine.

Présence de récifs dans le Givétien supérieur du Boulonnais. Découverte d'une zone à *Cyrtospirifer supradisjunctus* à la base des schistes de Beaulieu.

Ayant entrepris la révision du Givétien et du Frasnien du Boulonnais tant au point de vue stratigraphique que paléontologique, nous exposons en cette Note quelques données nouvelles relatives à ces deux étages.

Le Givétien (Calcaire de Blacourt) [1] est exploité dans les deux carrières Tartinskal, — anciennement nommées : carrières du « Banc Noir » et du « Grisé » —, situées de part et d'autre et en bordure de la voie ferrée Calais-Marquise, la première à l'Ouest, la deuxième à l'Est, près du passage à niveau du Huré.

Dans la partie ouest de la carrière du « Banc Noir » à bancs de direction Est, 20° Sud, avec pendage 20-22° Sud-Sud-Ouest, nous avons relevé la succession suivante, de bas en haut (nous ne donnons que les niveaux caractéristiques) :

1. Une *série récifale* comprenant au moins quatre récifs ou lentilles récifales : I, II, III, IV, de petite taille, interstratifiés dans des bancs de calcaires et lits calcaréo-marneux.

Le récif I, qui constitue le niveau le plus inférieur que nous ayons observé dans la série givétienne, et le récif IV, le plus récent, sont les plus importants au point de vue développement. Le récif II de teinte claire, blanc rosé en surface, a la forme classique en coupole des récifs frasniens de l'Ardenne. Il mesure 2 à 3 m de long sur 1,50 m d'épaisseur. Le récif III situé au sommet de la paroi sud de la carrière est incomplet, une partie a été enlevée par l'érosion à la limite du plateau.

Tous ces récifs ne présentent aucune stratification en leur masse; ils passent latéralement à des calcaires en bancs. Ils sont formés d'organismes constructeurs, des Polypiers presque exclusivement : colonies d'*Hexagonaria* dont *H. boloniense*, *Alveolites*, *Thamnopora*, *Favosites* qui ressortent en taches claires sur le fond de la roche. Dans les délits calcaréo-marneux et en bordure des récifs apparaissent des Brachiopodes dont *Athyris concentrica* et des Spiriféridés assez rares. Entre les récifs et sur les récifs le calcaire en bancs contient, semble-t-il, les mêmes organismes que ceux des récifs. Certains de ces bancs contiennent des nids à Brachiopodes dont *A. concentrica*; sous le récif II, et latéralement, des calcaires gris clair se débitent en minces plaquettes qui sont constituées uniquement par de petits Spériféridés : *Crurithyris inflata* et de rares colonies de Bryozoaires rameux.

2. Au-dessus de cette série récifale, trois bancs, de calcaire gris clair en surface, sont bourrés de *Stringocephalus burtini*, de colonies de Stromatopores, Cyathophyllides composés et autres polypiers.

3. Un banc de calcaire contient en abondance des Gastéropodes, des *Murchisonia* : *M. intermedia*, *bilineata*, cf. *coronata*, des Favositidés, des Brachiopodes dont *Athyris betencourti* et des Stromatopores.

4. Au toit du banc à *Murchisonia* sont des calcaires foncés, en plaquettes peu épaisses, alternant avec des marnes. Ils ont fourni : *Cyrtospirifer verneuili*, *Mucrospirifer bouchardi*, des Gürichelles, Rhynchonelles, débris de Crinoïdes, des Trilobites, Bryozoaires et Tentaculites.

5. Au-dessus, des schistes se débitant en petites esquilles; gris à la base, ils prennent une teinte bleue violette au sommet. Nous y avons recueilli : *Cyrtospirifer verneuili*, *grabaui*, *malaisei*, *supradisjunctus*, des Rhynchonelles dont « *R.* » *triloba* encore inconnue dans le Boulonnais, des Lamellibranches. Le fossile dominant, *C. supradisjunctus*, y caractérise une zone repère distincte. Ces schistes affleurent à la partie supérieure de la face sud de la carrière.

Une faille de direction Nord-Ouest—Sud-Est traverse les formations 1 à 4 de la coupe sur toute la hauteur de la paroi ouest de la carrière entre les récifs II, III et le récif IV. De plus, le banc à *Murchisonia* subit une torsion : il plonge Ouest puis insensiblement reprend le plongement Sud-Ouest.

Des faits exposés ci-dessus, on peut conclure :

1° C'est la première fois que des récifs, ou lentilles récifales, bien définis sont signalés dans le Givétien du Boulonnais.

Les calcaires en bancs, les récifs et les calcaires à *Stringocephalus burtini* (termes 1 et 2 de la coupe) appartiennent au Givétien élevé, vraisemblablement au niveau Gid, la faune nous paraît identique de la base au sommet. Nous n'avons pas encore trouvé le niveau à *Spinocyrtia mediotexta* Gic.

Quoi qu'il en soit, *le Calcaire de Blacourt* est à rattacher au Givétien le plus supérieur.

2° Le banc à *Murchisonia* est-il encore Givétien ou serait-il l'équivalent du Calcaire de la Cédule ? Nous ne sommes pas en mesure de le dire présentement.

3° Outre le Givétien (Calcaire de Blacourt), le Frasnien est aussi présent dans la carrière du « Banc Noir ». Les calcaires noirs en plaquettes et les marnes (terme 4 de la coupe) sont du Frasnien inférieur F 1 daté par la faune.

Les schistes (terme 5 de la coupe), niveau à *Cyrtospirifer supradisjunctus*, appartiennent à la base du Frasnien moyen F 2 *a*. Or ces schistes sont la base des *schistes de Beaulieu* dans lesquels sont intercalés la dolomie des

Noces et la dolomie de *Fiennes*. Les schistes de Beaulieu doivent donc être rattachés au Frasnien moyen.

Tels sont les faits nouveaux qui se dégagent de l'étude de la paroi Ouest de la carrière du « Banc Noir ».

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) Pour la succession stratigraphique du Dévonien du Boulonnais, se reporter à la légende de la *Carte géologique de Boulogne au* 1/80 000e par M. P. Pruvost.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté libre des Sciences, Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Les conglomérats sannoisiens de Montfroc, au Nord de la chaîne de Lure (Drôme).* Note (*) de M. **Jacques Flandrin**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude des éléments constitutifs des conglomérats sannoisiens de Montfroc permet d'apporter des conclusions paléogéographiques et orogéniques intéressant la région de Lure ainsi que les chaînes subalpines méridionales et les zones intra-alpines.

Au Nord du chevauchement frontal de la chaîne de Lure, A. F. de Lapparent [1] a reconnu la présence de Sannoisien et de Burdigalien dans l'étroit synclinal tertiaire qui s'allonge, sur environ 10 km d'Ouest en Est, dans la région de Montfroc et de Châteauneuf-Miravail.

Contrairement au second de ces étages, qui est bien caractérisé paléontologiquement, le Sannoisien de cette région n'a pas livré de fossiles caractéristiques. Toutefois sa constitution lithologique permet de la paralléliser avec assurance, ainsi que l'a fait A. F. de Lapparent, avec les formations continentales du Sannoisien de Montbrun et d'Aurel, qui plus à l'Ouest, sont datées par *Cyrena Dumasi* Serres, *C. Carezi* Font. et *C. retracta* Font. [1].

Structuralement, le synclinal de Montfroc-Châteauneuf est totalement renversé sous le chevauchement de la chaîne de Lure. Le Sannoisien de son flanc sud, qui n'affleure que dans sa moitié occidentale par suite de la transgressivité du Miocène, surmonte tectoniquement le Burdigalien. Contrairement à ce qu'indique la carte géologique au 80 000e (Le Buis, 2e édition) le Jurassique de Lure ne chevauche jamais directement le Miocène. Différents termes crétacés, appartenant au flanc inverse plus ou moins laminé du synclinal, s'intercalent toujours entre la série chevauchante et les formations tertiaires. De même, les marnes noires de l'assise n° 6 attribuées par A. F. de Lapparent au Burdigalien dans sa coupe du synclinal miocène de Châteauneuf-Miravail (*ibid.*, *fig.* 3, p. 80) doivent être rapportées au Gargasien-Albien par suite de la présence dans ces assises de Bélemnites et de Foraminifères caractéristiques.

Le Sannoisien de Montfroc et Châteauneuf-Miravail est constitué par un ensemble de sédiments continentaux qui comportent essentiellement des argiles versicolores, le plus souvent rouges, des argiles sableuses et des sables argileux rougeâtres ou jaunâtres. Au sein de ces dépôts s'intercalent localement des calcaires lacustres de teinte café au lait, riches en silex de couleurs variées et parfois un peu de gypse. Enfin, à l'Ouest du village de Montfroc, au Sud et au-dessus du chemin conduisant au hameau des Anières, les argiles sableuses et les sables argileux admettent des intercalations lenticulaires de conglomérats dont l'épaisseur varie de 0 à 4 ou 5 m.

L'étude systématique en lames minces des éléments constitutifs de ces conglomérats, entreprise sur 37 galets de taille variée, nous a permis de déterminer la provenance de ces éléments et nous conduit à formuler des conclusions paléogéographiques et orogéniques dont l'intérêt, pour certaines, dépasse le cadre local.

Une première constatation, de caractère négatif, est *l'absence totale de tout élément provenant de la Montagne de Lure*. Ce fait confirme pleinement les conclusions d'A. F. de Lapparent (*ibid.*, p. 83) sur le rôle négligeable des mouvements provençaux dans l'orogenèse de la région et sur l'âge post-miocène de la chaîne de Lure dont la surrection et le chevauchement doivent, « malgré son orientation Ouest-Est et son déversement au Nord », être attribués à la seconde phase alpine. On peut affirmer qu'à l'Oligocène inférieur la chaîne de Lure ne constituait aucun relief appréciable et il est même possible de supposer, d'après l'existence des dépôts sannoisiens conservés dans le fossé d'Aurel, que cette région correspondait, au moins localement, à une dépression dans laquelle venaient s'accumuler des dépôts continentaux.

Une seconde constatation, de caractère positif, est la *présence d'assez nombreux galets de petite taille provenant des zones internes des Alpes*. Parmi 17 galets d'un diamètre inférieur à 5 cm nous en avons reconnu 7 ayant cette origine. Soumis pour confirmation à R. Michel et J. Debelmas, qui nous ont aimablement autorisé à faire état de leurs diagnoses, ces galets se sont révélés être :

— un galet ($d = 2,5$ cm) de « diabase » qui n'est attribuable ni à un spilite du Trias, ni à une lave « fraîche » du Flysch mais qui peut être rapportée aux diabases type Mont-Genèvre ou type Gêts du Jurassique supérieur de la zone pré-piémontaise;

— deux galets ($d = 2$ cm) de radiolarite laminée et légèrement métamorphique comparable aux radiolarites qui, dans la région pré-piémontaise du Mont-Genèvre, accompagnent les diabases précitées;

— un galet ($d = 1,5$ cm) de radiolarite non métamorphisée ni laminée tout à fait semblable aux radiolarites du Malm briançonnais;

— un galet ($d = 2,2$ cm) de « marbre de Guillestre »;

— un galet ($d = 4$ cm) attribuable à l'extrême base de l'Argovien transgressif du Briançonnais;

— un galet ($d = 2,2$ cm) de quartzite pouvant provenir soit du Trias briançonnais soit plutôt, d'après J. Debelmas, du Flysch, par suite de la grande taille et de la fraîcheur de ses éléments.

La présence de ces différents galets dans les conglomérats sannoisiens de Montfroc permet de dire qu'au tout début de l'Oligocène les zones pré-piémontaise et briançonnaise des Alpes étaient déjà, au moins en partie, émergées et soumises à une érosion active.

S'ils offrent un intérêt particulier par les conclusions qu'ils entraînent, ces éléments intra-alpins ne jouent cependant, en nombre et surtout en volume, qu'un rôle statistiquement faible dans la constitution des conglomérats de Montfroc. Ces derniers comprennent en majorité des galets de grande taille (diamètres compris entre 5 et 20 cm) dont la provenance est moins lointaine. Il ne nous a pas été possible de reconnaître avec certitude l'âge et l'origine de tous ces éléments; toutefois, d'après leurs faciès et grâce à la présence, dans un certain nombre de lames, de microfaunes dont J. Sigal a bien voulu entreprendre l'examen, la majeure partie de ces galets peut être attribuée aux étages suivants : Sénonien probable, Turonien, passage Cénomanien-Turonien, Berriasien probable et Tithonique. Il s'agit là d'étages largement représentés au Nord et au Nord-Est de Montfroc dans les Baronnies, le Diois et le Dévoluy et l'on est en droit de penser que ce sont ces régions qui ont fourni la majeure partie des éléments de nos conglomérats.

L'étude des conglomérats de Montfroc permet ainsi de conclure qu'au début de l'Oligocène la région de Lure, quoique émergée, ne présentait pas de relief appréciable et devait plutôt correspondre en partie à un bassin intra-continental. En revanche, les chaînes subalpines méridionales devaient constituer au Nord des reliefs déjà importants parcourus par des torrents à forte pente capables d'entraîner dans le lac sannoisien de Montfroc des galets de forte taille. Enfin, une sorte de « paléo-Durance » amenait en même temps, des zones pré-piémontaise et briançonnaise elles aussi en partie émergées, des galets de petite taille formés essentiellement de roches peu altérables telles que diabases, radiolarites et quartzites.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) A. F. de Lapparent, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, n° 11, 1942, p. 75-85; *Carte géologique au* 80 000e, *feuille Le Buis*, 2e éd., 1946.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Remarque sur l'évolution et l'origine des structures de plage à caractère périodique.* Note (*) de MM. **André Rivière**, **François Arbey** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Évolution des « sinuosités de plage » en fonction du vent et de la mer. Analogies à certains stades avec les « croissants de plage » et les systèmes de rides sous-marines obliques. L'apparition et le développement des structures périodiques seraient liés à des conditions de « résonance » avec les « vagues à crêtes courtes ».

Au cours des derniers jours d'avril 1959 et pendant le mois de mai de cette même année, la plage de Leucate (Aude) a présenté d'une manière presque continue des « sinuosités de plage » (1) dont deux d'entre nous (A. R. et S. V.) purent observer les variations en fonction du vent et de la mer. Ces structures dont la longueur, généralement plus faible aux approches du cap Leucate, variait en moyenne de 100 à 250 m, présentaient une quasi-périodicité donnant à la plage, vue du haut du rocher du cap Leucate, une allure en échelons très caractéristique.

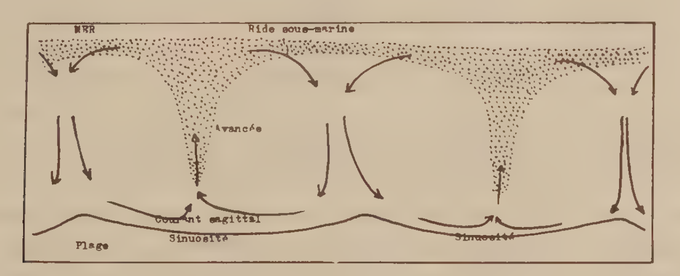


Fig. 1.

Le développement des sinuosités, en liaison avec la formation de courants sagittaux (2) (rip current) a été décrit antérieurement (3). Elles ont toujours présenté leur aspect le plus typique lorsque le déferlement des vagues s'effectuait à peu près parallèlement au rivage. Pendant la période d'évolution des sinuosités (1), les courants sagittaux, partant de la partie centrale des sinuosités, érodaient légèrement le fond au voisinage de la rive, le sable entraîné vers le large finissant par construire une flèche sous-marine se raccordant plus ou moins à la première ride sous-marine parallèle au rivage (*fig.* 1). L'édification de ce premier état (1) peut être considérée comme la phase initiale du phénomène et a toujours paru correspondre à une mer érosive poussée par le vent local. Le déferlement sur la flèche construite par le courant sagittal soulignait le tracé et l'action de celui-ci. Lorsque les sinuosités étaient longues et de faible courbure, nous avons vu certaines d'entre elles se partager en deux sinuosités plus petites et souvent inégales caractérisées chacune par l'existence de son propre courant sagittal.

Postérieurement à ce premier stade d'évolution, le courant sagittal a tendance à s'atténuer et la flèche sédimentaire qu'il a construite peut

s'estomper, lorsque, le vent venant à décroître, la mer cesse d'être érosive. L'action des filets de retour du courant sagittal s'ajoute alors à celle des vagues pour produire des accumulations sableuses aux pointes séparant les sinuosités. Ces pointes s'allongent alors en se prolongeant vers le large par une flèche submergée perpendiculaire au rivage et sur laquelle les vagues viennent déferler; elles peuvent venir se raccorder à la première ride sous-marine parallèle au rivage (*fig.* 2). Ce deuxième état des sinuosités est donc caractérisé par des mécanismes sédimentologiques voisins de ceux que présentent les « croissants de plage » typiques (beach cusps). Elles ne diffèrent guère alors de ceux-ci que par leur longueur beaucoup plus grande et leur faible courbure.

A plusieurs reprises au cours de l'évolution des sinuosités de plage, des changements de direction du vent amenant celui-ci à souffler obliquement au rivage ont été observés. Tant que l'obliquité est faible, l'allure du

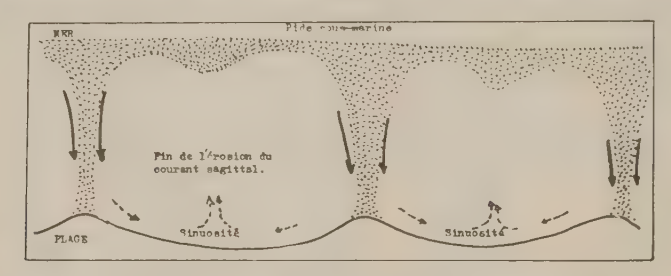


Fig. 2.

phénomène change peu, bien que, comme l'a constaté F. Arbey sur la côte des Maures, un courant de vagues parallèle au rivage puisse s'établir. Quand l'obliquité des vagues est plus accentuée, les sinuosités se déforment et deviennent dissymétriques, leur courbure s'accroît du côté amont tandis qu'elle s'atténue du côté aval. Le courant sagittal se déforme, son origine se rapproche de la corne amont de la sinuosité tandis qu'il s'incline vers l'aval. Les rides sous-marines sagittales aussi bien que celles qui prolongent les cornes s'infléchissent également dans la même direction et tout l'ensemble tend à se mettre en mouvement et à se déplacer lentement suivant les mécanismes découverts par S. Vernhet ([3]) et F. Arbey ([4]). Il semble que, *dans certains cas*, les phénomènes qui viennent d'être décrits soient à l'origine de certaines rides sous-marines obliques et mobiles, peut-être assimilables à celles décrites par différents auteurs ([3]), ([5]).

Des faits analogues ont été reconnus en septembre 1959 par les mêmes observateurs, plus au Nord, le long du cordon littoral séparant l'étang de La Palme de la mer. Par contre, dans les mêmes régions, de la fin d'avril au début du mois de juin 1960, rien de tel ne s'est présenté. Ces différences profondes dans la morphologie des plages s'accompagnaient de différences morphologiques dans la structure des vagues qui, lors des observations de 1959 se présentèrent presque toujours (ainsi que le prouvent de nombreux clichés photographiques) comme ce que les océa-

nographes appellent des « vagues à crêtes courtes » dont les dimensions longitudinales étaient d'un ordre de grandeur voisin de celui des sinuosités, alors que, pendant la période correspondante de 1960, cet aspect fut assez rare pour n'avoir pas donné lieu à des observations nettes.

Des faits similaires quant à l'évolution dans le temps des sinuosités de plage ont été décrits par F. Arbey (4) sur la côte des Maures, mais dans la période estivale où il a surtout travaillé il n'a pas eu l'occasion d'observer des relations nettes entre des houles à crête courte et des sinuosités de plage pratiquement stables depuis longtemps. Il a, par contre, constaté que des croissants de plage de petites dimensions se forment souvent au voisinage des extrémités des grandes sinuosités, précisément dans les régions de celles-ci où l'on observe fréquemment des interférences entre la houle directe et la houle réfractée, disposition déjà signalée par S. Vernhet (3). Le même auteur a également remarqué, lors de la formation instantanée des cusps sous l'effet de lames de sillage (4), des phénomènes d'interférence caractéristiques entre celles-ci et le clapot régnant.

Correspondant à des conditions hydrodynamiques et sédimentologiques très différentes les unes des autres, ces diverses observations attirent l'attention sur le fait qu'il y a probablement corrélation entre l'apparition initiale des structures périodiques et une fragmentation de l'énergie des vagues en éléments distincts — on serait tenté de dire en « quanta » — si ce dernier terme n'avait aujourd'hui une signification précise.

Des idées analogues ont été anciennement exprimées (6); le peu d'attention qu'on leur a prêté tient sans doute à ce que, s'il est vrai qu'un élément de vague, en déferlant, donne assez souvent naissance à une sinuosité ou à un cusp aux reliefs à peine esquissés et en quelque sorte embryonnaire, ces structures n'ont de chance de se développer que si leurs dimensions initiales sont assez voisines de celles qui leur seraient imposées par l'hydrographie des fonds, l'état de la mer et, au moins dans une certaine mesure, la granulométrie des sédiments. En fait, elles ne peuvent guère évoluer sans que ces conditions initiales de « résonance » soient remplies. En ce qui concerne les croissants de plage, on comprend que les conditions favorables ont le plus de chance de se trouver réalisées dans les conditions variables correspondant à une mer décroissante et cela paraît expliquer le fait déjà mentionné par l'un d'entre nous que ces structures n'apparaissent guère que dans ces conditions (7).

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) S. Vernhet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 336.
(2) Terme proposé par F. Arbey et adopté au Laboratoire.
(3) S. Vernhet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1268.
(4) F. Arbey, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3187.
(5) A. Guilcher, *Bul. C. O. E. C.*, IVe année, no 4, 1952, p. 151.
(6) F. Taillefer, *Vol. Jub. Cinq. Anniv., Labo. Géogr.*, Rennes, 1952, p. 209-214.
(7) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 659.

(*Laboratoire de Sédimentologie,*
de la Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Mesure des charges électriques portées par des particules hygroscopiques de quelques microns de diamètre. Procédé de mesure.* Note de M. **Camille Lafargue**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'article décrit un procédé de mesure des charges électriques portées par des particules hygroscopiques de quelques microns de diamètre. Ce procédé convient tout particulièrement à la détermination des charges qui apparaissent aux changements d'état (condensation de vapeur d'eau, évaporation, cristallisation, congélation). Les résultats de cette étude sont susceptibles d'apporter des précisions intéressantes sur les phénomènes électriques atmosphériques.

Pour mesurer la charge électrique portée par une particule hygroscopique de quelques microns de diamètre, nous avons utilisé la méthode suivante :

La particule est fixée sur un fil d'araignée qu'on tend entre les armatures d'un condensateur plan, parallèlement à celles-ci, au centre du champ. Pour fixer les idées, les surfaces verticales des armatures ont des dimensions de l'ordre de 2×3 cm^2 ; leur distance est $d = 0,5$ cm. La particule est placée approximativement au milieu du fil, de quelques dixièmes de micron de diamètre et de 3 cm de longueur. Elle est observée à l'aide d'un microscope convenable, muni d'un oculaire à vis micrométrique.

Admettons, pour simplifier, que le fil ne soit pas lui-même électrisé, et assimilons la particule à un point matériel portant une charge électrique e. Lorsqu'on établit entre les armatures du condensateur une différence de potentiel constante V, la particule subit un déplacement horizontal :

$$A = \frac{eV}{kd},$$

en admettant que le champ soit uniforme dans la région considérée et que la particule soit soumise, de la part du fil, à une force de rappel $-kA$ proportionnelle à son élongation A.

Supposons maintenant qu'on établisse entre les armatures du condensateur une différence de potentiel sinusoïdale $V' \sin \omega t$, de fréquence $N = \omega/2\pi$. L'équation du mouvement du système est celle d'un point matériel de masse m, auquel serait appliquée la résultante $-f\,(dx/dt)$ des forces d'amortissement agissant sur le fil et la particule :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + f\frac{dx}{dt} + kx = \frac{eV'}{kd}\sin\omega t.$$

Elle fournit, par intégration, l'élongation x de la particule à l'instant t et montre que la particule est soumise à un régime d'oscillations forcées sinusoïdales, de fréquence N et d'amplitude

$$A' = \frac{eV'}{d\sqrt{f^2\omega^2 + (k - m\omega^2)^2}}.$$

Le calcul du coefficient d'amortissement f est difficile, car le fil et la particule interviennent souvent à parts égales. Les mesures de A et de A′ ne permettent donc pas, lorsqu'on connaît m, de calculer les deux inconnues k et e. On peut lever l'indétermination en mesurant, non pas A′, mais la fréquence de résonance $N_r = \omega_r/2\pi$ qui fournit immédiatement la valeur de k :

$$k = m\omega_r^2 = 4\pi^2 m N_r^2.$$

Cette fréquence de résonance peut être déterminée expérimentalement en alimentant le condensateur à l'aide d'un générateur basse fréquence ayant une tension de sortie suffisante. La valeur de la charge électrique e de la particule se déduit alors de la mesure de A.

Ce qui précède attire toutefois quelques remarques :

1. Les fils d'araignée sont souvent électrisés. Bien que cette électrisation soit généralement très faible, il n'est pas inutile de s'en assurer au préalable.

2. La tension d'un fil d'araignée, et par suite sa constante de rappel k, dépendent fortement de l'humidité relative de l'air ambiant. Il en est de même du diamètre, de la densité et de la masse de la particule hygroscopique. Nous avons été ainsi conduit à opérer comme suit :

Le condensateur est constitué par une cuve à faces parallèles en verre contenant, jusqu'à mi-hauteur, une solution dans l'eau de chlorure de lithium de concentration connue. Les armatures métalliques du condensateur sont fixées extérieurement contre les moitiés supérieures de deux faces opposées. La cuve est fermée à l'aide d'un couvercle en verre portant deux couteaux entre lesquels le fil d'araignée est tendu. Le fil et la particule sont ainsi plongés dans de l'air d'humidité relative connue. On peut modifier à volonté cette humidité relative en changeant la solution conditionnante et, par suite, déterminer les charges qui apparaissent sur la particule par condensation de vapeur d'eau, par évaporation, par cristallisation. Nous montrons comment il est possible de déterminer, dans chaque cas, la masse de la goutte, celle du cristal. Les équations établies plus haut sont applicables, sous réserve de multiplier V/d et V'/d par un même facteur correctif λ, qui est dû aux lames de verre introduites dans le condensateur et qu'on peut aisément évaluer.

3. On peut se demander si la goutte et le fil ne sont pas susceptibles de s'électriser par frottement dans l'air, au cours des oscillations forcées. Ainsi que nous le montrerons, il nous a été impossible de mettre en évidence une telle électrisation.

4. Le coefficient m qui intervient dans l'expression de A′ représente la masse du point matériel équivalent au système oscillant. Si l'on désigne par m_f la masse du fil et par m_g celle de la goutte, on a sensiblement $m = m_g + m_f/2$. Pour un fil de 0,2 μ de diamètre et de 3 cm de longueur, on ne commet qu'une erreur inférieure à 5/100e en assimilant m à m_g.

5. Le mouvement de la particule n'est pas exactement celui d'un point matériel. On le constate en utilisant comme source lumineuse un stroboscope électronique réglé sur une fréquence d'éclairs voisine de celle de la tension appliquée aux bornes du condensateur. Ainsi, au mouvement de translation d'une goutte, se superpose un mouvement de rotation autour du fil auquel elle se raccorde tangentiellement. L'erreur qu'on commet en ne tenant pas compte de ce mouvement de rotation est généralement négligeable.

6. La fréquence de résonance peut être déterminée avantageusement en synchronisant le stroboscope sur le générateur basse fréquence.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons l'ordre de grandeur des différents facteurs qui interviennent, ainsi que les résultats de quelques mesures.

(Collège Scientifique Universitaire, Pau.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude chromosomique de* Pseudolarix kœmpferi *(Lindl.) Gord.* Note (*) de Mme ANDRÉE DURRIEU-VABRE, transmise par M. Henri Gaussen.

Correction du nombre chromosomique N = 22 (K. Sax. et H. J. Sax) en N = 12 chromosomes chez *Pseudolarix kæmpferi* (Lindl.) Gord.

Dans le groupe des Gymnospermes, la famille des Abiétacées est caractérisée par le nombre chromosomique constant N = 12. Chaque nouvelle numération confirme la constance de ce nombre, c'est pourquoi les exceptions peuvent être considérées comme des anomalies méritant chacune une révision. Depuis 1933 (K. Sax et H. J. Sax) [1], ces exceptions étaient, d'une part le genre *Pseudotsuga* pour lequel dans un précédent travail, j'ai corrigé le nombre N = 13 en N = 12 chromosomes [2]; d'autre part, le genre *Pseudolarix* dont le nombre N = 22 est révisé dans cette Note.

Cette étude a été faite sur tissus somatiques (méristèmes radiculaires), prétraités par la 8-oxyquinoléine destinée à clarifier la morphologie chromosomique et colorés par l'orcéine acétique.

Dans le diagramme 1, les chromosomes sont désignés par un numéro d'ordre et par un rapport simple R dont le numérateur est la valeur approchée du bras le plus court, le dénominateur celle du bras le plus long. Les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre de rapports décroissants. Pour un même rapport, ils sont ordonnés dans le même sens par ordre des valeurs décroissantes des bras les plus courts. Ces derniers sont placés dans la partie supérieure du graphique. L'ordonnée o représente la position du centromère et les signes transversaux la position des constrictions secondaires.

Le diagramme 1 est le résumé de la révision chromosomique de *Pseudolarix kæmpferi*. L'examen de ce diagramme montre que :

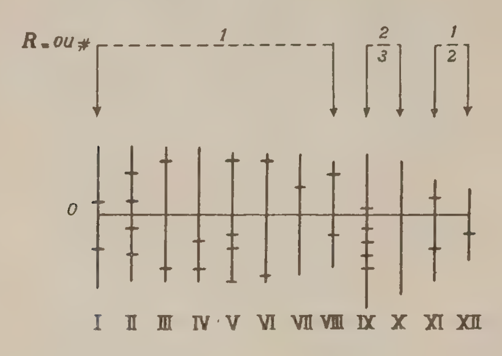
1° ce genre comme toute autre Abiétacée possède N = 12 chromosomes;

2° la forme des éléments varie de la forme en U isobrachiale à la forme en J nettement hétérobrachiale. En effet, sur 12 chromosomes, pour huit : R = 1 ou R ≃ 1, ils sont plus ou moins isobrachiaux avec une forme en U; pour deux : R = 2/3 ou R ≃ 2/3, ils peuvent être considérés comme sub-hétérobrachiaux; enfin pour les deux derniers : R = 1/2, ils sont nettement hétérobrachiaux; ils ont une forme en J;

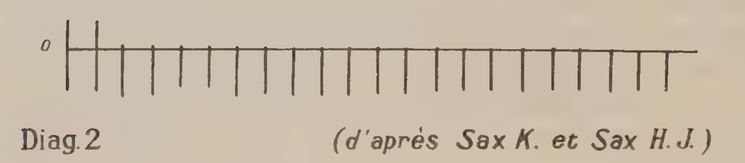
3° cet ensemble chromosomique est assez homogène par la longueur de ses éléments, excepté deux d'entre eux qui se distinguent aisément des autres par leur taille : il s'agit du chromosome IX sub-hétérobrachial dont un bras est très long et du chromosome XII hétérobrachial dont les deux bras sont très courts;

4° ces chromosomes présentent un grand nombre de constrictions secondaires. L'observation détaillée des plaques métaphasiques montre qu'ils sont étranglés par des constrictions primaires et secondaires longues et grêles propices à leur segmentation quand ils sont soumis à des traitements trop brutaux. Des constrictions secondaires si nombreuses semblent conférer à ce genre une structure chromosomique particulière par rapport aux autres genres d'Abiétacées déjà observés et traités de la même façon.

Cette structure, probablement très délicate, explique sans doute le diagramme de K. Sax et H. J. Sax (*diag.* 2). Après comparaison des



Diag. 1



Diag. 2 (d'après Sax K. et Sax H. J.)

diagrammes 1 et 2 il paraît possible avec le diagramme 2, de reconstituer un stock chromosomique N = 12 en groupant deux par deux les 20 chromosomes monobrachiaux à centromère terminal ou sub-terminal observés par K. Sax et H. J. Sax.

L'hypothèse de la rupture en deux de 10 chromosomes sur 12 semble séduisante, mais elle ne permet pas de reconstituer les éléments saillants du diagramme 1 : le chromosome IX très long et le chromosome XII très court. Donc, il faudrait plutôt penser que, dans le diagramme 2, le chromosome court n'aurait pas subi de rupture et que le chromosome long se serait scindé en trois segments.

Ceci s'explique d'autant mieux que le chromosome XII dont les bras sont très courts et la constriction médiane grêle s'ouvre très souvent quand il subit l'écrasement en plaçant ses bras dans le prolongement l'un de l'autre. Il ressemble alors à un chromosome monobrachial. Quant au

chromosome IX, le nombre de ses constrictions peut être à l'origine de sa fragilité, leur position peut rendre possible sa rupture en trois segments. Après comparaison des diagrammes 1 et 2, on peut donc supposer que dans le diagramme de K. Sax et H. J. Sax, trois chromosomes sont intacts (les deux chromosomes en U, plus un chromosome hétérobrachial), des neuf autres un est rompu en trois parties, huit sont scindés en deux au niveau des constrictions primaires ou secondaires, voisines des centromères, ces dernières étant assez fréquentes.

On peut donc admettre, de façon définitive, que *Pseudolarix kæmpferi* (Lindl.) Gord. possède $2N = 24$ chromosomes comme toute autre Abiétacée et que la garniture chromosomique de ce genre est riche en constrictions secondaires. Les constrictions primaires et secondaires étant exceptionnellement longues rendent les chromosomes fragiles et demandent une comparaison plus large avec la morphologie chromosomique des autres Abiétacées où elles ont peut-être une signification cytogénétique.

(*) Séance du 23 janvier 1961.
(1) K. Sax et H. J. Sax, *J. Arnold. Arb.*, 14, 1933, p. 356-375.
(2) A. Durrieu-Vabre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3660.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence comparée de quelques vitamines et de la cinétine sur la dominance apicale.* Note de Mme **Eliane Hugon**, présentée par M. Raoul Combes.

Parmi les différentes substances stimulatrices capables de s'opposer à la dominance d'un bourgeon cotylédonaire sur l'autre, sur des plantules décapitées de *Cicer arietinum* L., la cinétine est la seule à être efficace en l'absence de sucre. Cette levée d'inhibition qui se traduit par un rétablissement de l'équilibre entre les deux axillaires se fait sans augmentation de vigueur puisque la longueur des deux pousses reste voisine de celle des témoins.

En cultivant aseptiquement *in vitro* des plantules de pois chiches, nous avons prouvé l'existence de nombreux facteurs stimulateurs capables de s'opposer aux corrélations entre bourgeons cotylédonaires (1). En présence de saccharose, nous avons notamment obtenu avec des vitamines variées des levées d'inhibition semblables à celles observées avec la cinétine et l'adénine. Ces divers résultats nous avaient conduit à douter de la spécificité de la stimulation (2), envisagée par M. Wickson et K. V. Thimann (3).

Mais dans une publication récente (4), nous avons souligné la place particulière occupée par la cinétine en face d'un inhibiteur naturel. Injectée dans les cotylédons de plantules de pois chiches cultivées à l'obscurité, elle est la seule substance à pouvoir provoquer une ramification abondante de la base de l'épicotyle en présence de l'apex dominant alors que les témoins ne possèdent que des bourgeons inhibés. L'action de la cinétine n'est donc pas en tous points comparable à celle des vitamines utilisées.

La présente Note est destinée à mettre en évidence un nouveau fait qui vient à l'appui de cette conception.

1. Le tableau I montre qu'en culture aseptique *in vitro*, l'efficacité de la thiamine s'observe seulement si des sucres sont présents dans le milieu. Employée seule, elle est sensiblement sans action sur les plantules. Des expériences identiques nous ont montré que ce résultat est généralisable à toutes les autres vitamines éprouvées (2) :

Les plantules témoins, décapitées et amputées de leurs cotylédons, cultivées sur un milieu de White pur, présentent un bourgeon cotylédonaire fortement inhibé. En ajoutant de la thiamine à ce milieu minéral, on observe une légère augmentation de la longueur des pousses. Mais il n'y a amélioration notable ni de la proportion des plantes à bourgeons cotylédonaires subégaux, ni du rapport de longueur entre pousse dominante et pousse dominée. Au contraire, l'addition de saccharose, déjà capable à lui seul d'affaiblir les préséances entre bourgeons, permet à la vitamine d'exercer son effet par une augmentation significative du nombre de plantes à pousses subégales. Cette action porte d'ailleurs uniquement sur les corrélations, car la différence de longueur moyenne entre bourgeon dominant et bourgeon dominé varie très peu d'une série à l'autre.

TABLEAU I.

Inefficacité de la thiamine ajoutée à un milieu de White pur comme facteur de stimulation.

Milieu de culture.	Nombre de plantules cultivées.	Nombre de plantules à pousses subégales.	Longueur moyenne (mm) des pousses dominante (L_1).	Longueur moyenne (mm) des pousses dominée (L_2).	Rapport $\frac{L_2}{L_1}$ exprimé en %.
White pur...............	30	0	27,5	3,6	13
White pur + thiamine 1 mg/l	34	2	37,6	5,9	16
White pur + thiamine 2 mg/l................	35	1	39,4	7,2	18
White + saccharose 20 g/l.	27	6	43,6	19,2	44
White + saccharose 20 g/l + thiamine 1 mg/l......	43	16	44,1	21,8	49

2. Les résultats obtenus avec la cinétine sont tout autres. Naturellement, elle est active en présence de sucres, comme nous l'avons signalé dans une Note précédente ([2]), mais elle est aussi efficace en leur absence. Il suffit d'ajouter de la cinétine au milieu de White pour diminuer sensiblement l'intensité des corrélations entre les deux ébauches cotylédonaires (tableau II). Une concentration de 0,5 mg/l est déjà efficace. Une concentration de 1 mg/l donne un effet plus net encore.

On peut enfin faire une remarque importante : le nombre des plantules à deux pousses subégales est ici augmenté, bien que la longueur moyenne de ces pousses soit parfois nettement inférieure à celle des témoins.

TABLEAU II.

Influence de la cinétine ajoutée à un milieu de White pur comme facteur de stimulation.

Milieu de culture.	Nombre de plantules cultivées.	Nombre de plantules à pousses. subégales.	Longueur moyenne (mm) des pousses dominante (L_1).	Longueur moyenne (mm) des pousses dominée. (L_2).	Longueur moyenne (mm) des pousses $L_1 + L_2$.	Rapport $\frac{L_2}{L_1}$ exprimé en %
White pur..........	28	0	44,1	4,4	48,5	10
White pur + cinétine 0,5 mg/l.........	26,5	5	28,6	8,1	36,7	28
White pur + cinétine 1 mg/l...........	22	9	31,1	12,5	43,6	37

Tout se passe comme si la cinétine favorisait une croissance équilibrée des bourgeons sans influencer leur vigueur. Ce fait s'oppose à l'idée généralement admise qu'une levée d'inhibition se produit par l'intermédiaire d'une augmentation de vigueur. Il plaide au contraire en faveur de l'influence spécifique des cinines dans la dominance apicale.

(1) E. Hugon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 339.
(2) E. Hugon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1334.
(3) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 62.
(4) P. Champagnat, M. Rémy, E. Hugon et G. Cellarier, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la dominance apicale en fonction de la grosseur du tubercule chez la Pomme de terre (variété Bintje).* Note de M. **Jean Lagarde**, transmise par M. Raoul Combes.

A l'obscurité et à 24°, les germes latéraux des tubercules de Bintje s'opposent d'autant plus efficacement à l'inhibition exercée par l'apex ou les axillaires de la pousse terminale que le poids des tubercules est plus élevé.

Sur le Crosne du Japon, nous avons déjà montré [1] que la dominance de l'apex d'un tubercule en germination s'exerce à la fois :

— sur les autres bourgeons du tubercule (bourgeons latéraux);

— sur les propres axillaires de la pousse en développement.

Il en est également ainsi (*fig.* 1, A et B) pour la Pomme de terre (variété Bintje), au moins dans les conditions où nous faisons nos essais (obscurité, 24°). Mais au bout d'un temps variable (quelques semaines à plusieurs mois), cette dominance disparaît, et l'on enregistre alors (*fig.* 1, A 1 et B 1) le démarrage de bourgeons latéraux ou de bourgeons axillaires [2].

On sait que la vigueur d'un axe favorise sa ramification [Champagnat [3], Huglin [4], etc.]. La vitesse de croissance, les dimensions (longueur et diamètre) des pousses ont été utilisées comme expression de cette vigueur. Sur les rameaux vigoureux, la présence, en quantité suffisante, de certaines substances, permettrait aux bourgeons axillaires de s'opposer à la dominance apicale, due à l'auxine ou à un inhibiteur spécifique. Sur les rameaux faibles, c'est au contraire la carence en ces substances qui serait responsable de l'inhibition [5]. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du poids des tubercules sur la ramification, et notamment sur le développement des germes latériaux.

Poids des tubercules (g).	Nombre de tubercules à germe apical intact.	Nombre de tubercules pour lesquels la levée de dominance intervient quand le germe apical a atteint : au plus 9 mm.	10 à 14 mm.	15 à 19 mm.	20 à 24 mm.	25 à 29 mm.	plus de 30 mm.	Nombre de tubercules avec levée de dominance pour : Ramifications axillaires.	Germes latéraux.
35 maximum	53	1	–	–	–	3	49	51	2
35- 55	20	–	–	–	–	–	20	14	6
50- 65	37	–	–	–	4	5	28	20	17
70- 85	62	1	1	1	3	25	31	22	40
90-100	50	1	2	2	7	23	15	2	48
Plus de 100	9	–	1	3	4	1	–	0	9

Notre étude (chambre obscure, 24°) a été faite avec six séries différentes d'échantillons : 35 g maximum, 35-55 g, 50-65 g, 70-85 g, 90-100 g et plus de 100 g. Les résultats en sont consignés dans le tableau ci-dessus.

a. La dominance apicale est nette dans toutes les séries. Le nombre d'exceptions, c'est-à-dire de tubercules sur lesquels un ou plusieurs latéraux démarrent avant que la pousse terminale ait atteint 15 mm, est de 1/53

(tubercules de 35 g maximum), 0/20 (35-55 g), 0/37 (50-65 g), 2/62 (70-85 g), 3/50 (90-100 g), 1/9 (plus de 100 g).

b. Mais la levée d'inhibition intervient souvent plus tôt sur les gros tubercules que sur les petits. C'est ainsi qu'elle a déjà eu lieu :

— avant que le germe apical ait atteint 30 mm pour : 4 tubercules sur 53 de 35 g maximum, 0/20 de 35-55 g, 9/37 de 50-65 g, 31/62 de 70-85 g (environ 1/2), 35/50 de 90-100 g (presque les 3/4) et 9/9 de plus de 100 g (totalité);

— avant que le germe apical ait atteint 25 mm pour : 1 tubercule sur 53 (35 g maximum), 0/20 (35-55 g), 4/37 (50-65 g), 6/62 (70-85 g), 12/50 (90-100 g), 8/9 (plus de 100 g).

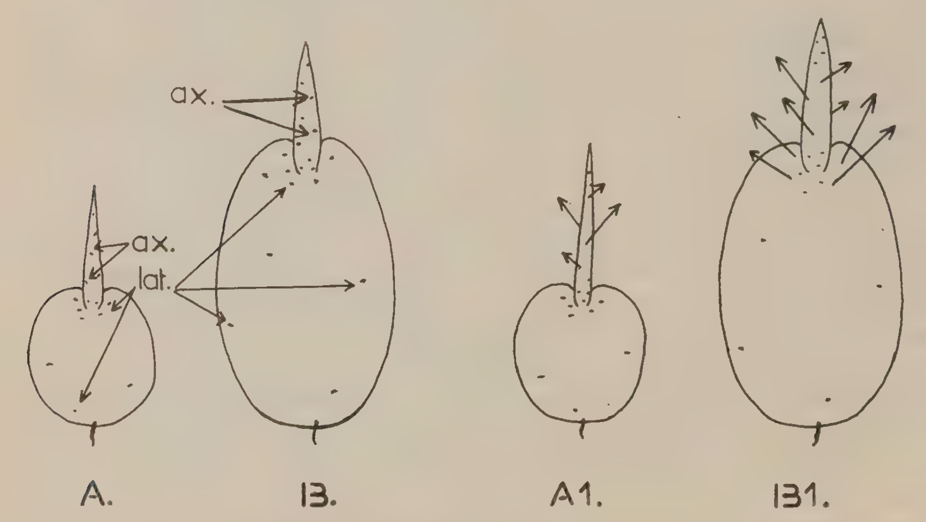


Fig. 1. — Sur A (petit tubercule) et B (gros tubercule), l'apex du germe terminal inhibe les bourgeons latéraux (lat.) et axillaires (ax.). La levée d'inhibition se traduit par développement des ramifications axillaires sur petit tubercule (A 1) et par développement des bourgeons latéraux (en général en équilibre avec ramifications axillaires) sur gros tubercule (B 1).

c. A partir de 70 g, on note quelques levées d'inhibition (avec départ de latéraux), alors que les sommets ne mesurent pas encore 20, 15 ou même 10 mm, les derniers cas correspondant en fait à une absence de dominance apicale.

d. Sur les petits tubercules, la levée de dominance se traduit par le départ de ramifications axillaires (*fig*. 1, A 1), qui inhibent les latéraux. Avec l'augmentation du poids des échantillons, les latéraux se développent de plus en plus fréquemment (*fig*. 1, B 1), stoppant même parfois les ramifications axillaires. La proportion de tubercules qui présentent un départ de latéraux est de : 2/51 (35 g maximum), 6/20 (35-55 g), 17/37 (50-65 g), 40/62 (70-85 g), 48/50 (90-100 g), 9/9 (plus de 100 g).

En résumé : 1° La dominance apicale est un phénomène général, mais elle a tendance à disparaître plus tôt sur les grosses unités que sur les petites. Au-dessus de 70 g, on peut enregistrer tous les termes de passage entre une dominance classique (aucune évolution appréciable de germes latéraux tant que la pousse apicale n'a pas atteint 25-30 mm) et une absence totale de dominance (un ou plusieurs latéraux évoluant en même temps que l'apical dès le début de la germination).

2° Lors de la levée naturelle d'inhibition, les latéraux ne se développent pas sur les petits tubercules, où ils sont supplantés par les ramifications axillaires de la pousse terminale. Mais, quand le poids des tubercules s'accroît, un ou plusieurs germes peuvent évoluer sur chaque unité, le plus souvent en équilibre avec les axillaires.

Donc, sur les gros tubercules, les bourgeons latéraux sont mieux à même de s'opposer à l'inhibition exercée, soit par le sommet, soit par les axillaires du germe apical : on retrouve ici un comportement comparable à celui d'une tige banale vigoureuse, et l'on est conduit à penser que, sur les petits tubercules, une carence est responsable de l'inhibition des germes latéraux. On ne saurait incriminer les réserves banales, qui sont toujours relativement abondantes, mais bien plutôt des substances oligodynamiques, dont la nature reste à préciser.

(1) J. Lagarde, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 266.
(2) *Ibid.*, 248, 1959, p. 582.
(3) P. Champagnat, *Revue Cytol. et Biol. Végét.*, 15, n° 1, 1954.
(4) P. Huglin, *Ann. Amélior. des Plantes*, 2, 1958, p. 113.
(5) P. Champagnat, *Bull. Soc. franç. de Physiol. Végét.*, octobre 1959, p. 95.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dépendance de la période du rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis *auct. vis-à-vis de la température ou de la composition du milieu nutritif.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Le rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis* se manifeste uniquement entre 22,5 et 24,8° C lorsque le champignon est cultivé à l'obscurité sur extrait de malt. Sa période est alors de 50 h à 23° C et de 71 h à 24,8° C. Par apport concomitant d'extrait de pomme de terre, la période interne prend une valeur identique à 23 et à 24,8° C; mais, d'une expérience à l'autre, cette valeur est égale à 35 ou à 46 h.

Dans les conditions naturelles de température, les rythmes endogènes journaliers et de marées sont caractérisés par une indépendance pratiquement complète de la durée de leur période vis-à-vis de la température ([3]), ([7]), ([8]). Le Q_{10} de leur période est en général légèrement supérieur ou égal à 1. Cependant un Q_{10} voisin de 0,8 a été aussi signalé chez *Gonyaulax* ([5]) et *Oedogonium* ([1]). Une propriété aussi surprenante fait l'objet d'interprétations assez diverses. D'après Bünning, elle peut refléter une réaction de base d'ordre physique ([2]). Cette indépendance de la période vis-à-vis de la température pourrait également résulter de l'interférence de réactions biochimiques dépendantes de la température et douées de coefficients thermiques complémentaires ([5]), ou bien encore d'un processus de couplage entre plusieurs ocsillateurs caractérisés par des coefficients compensateurs de température ([7]). Il a été aussi avancé que l'action périodique d'un facteur externe, de nature encore inconnue, pourrait être à la base du phénomène ([8]).

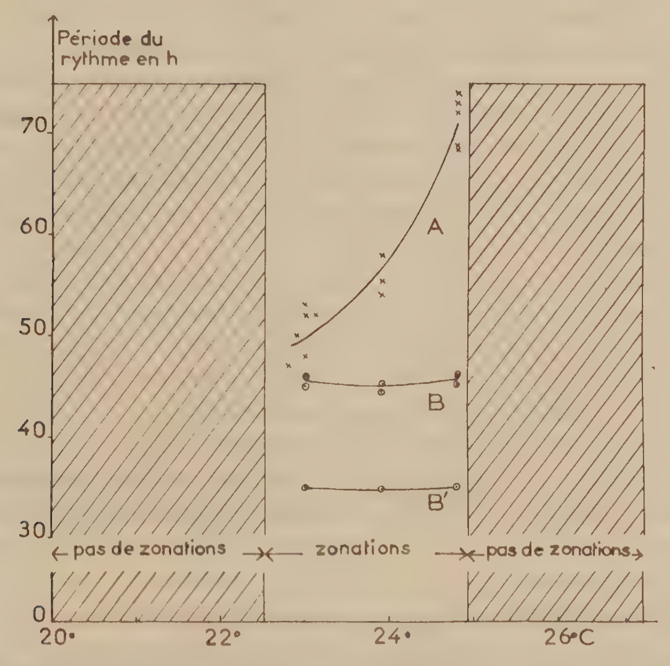
On sait d'autre part dans le cas de certains champignons, comme *Podospora anserina*, *Ascobolus immersus* et *Pestalozzia annulata* que la période interne, qui est respectivement égale à 28, 33 et 57 h à 26° C, prend une valeur double avec un abaissement de température de 10° C ([4]). Son Q_{10} est alors égal à 2 environ, et l'on rentre dans le cas des réactions biochimiques classiques.

On peut donc retenir que chez les différents organismes étudiés, la période du rythme endogène est, soit indépendante, soit dépendante, vis-à-vis de la température.

J'ai récemment signalé qu'à 23° C *Alternaria tenuis* présente à l'obscurité, sur extrait de malt gélosé, un rythme endogène de zonations de 50 h. Sous les mêmes conditions, mais cette fois sur extrait de pomme de terre, aucune zonation n'apparaît ([6]). Il m'a paru intéressant : 1° d'étudier l'action de la température sur la période du rythme endogène de ce champignon, 2° de voir ensuite si la modification du milieu de culture pouvait influencer la durée de ladite période à une température donnée.

1° *A. tenuis* a donc été cultivé en présence d'extrait de malt pendant 15 jours à l'obscurité complète et à des températures comprises entre 20 et 27° C.

Les zonations sont apparues entre 22,5 et 24,8° C. Les cultures placées à 22,5, 23, 23,8, 24,4 et 24,8° C ont formé respectivement 7, 6, 5, 4 et 4 zonations. Les valeurs de la période interne, déterminées au cours de plusieurs séries d'essais, ont été portées sur la courbe A de la figure. Nous remarquons que la période croît presque proportionnellement à la tempé-



Action de la température sur la formation des zonations et la période du rythme interne d'*Alternaria tenuis* cultivé à l'obscurité : A sur extrait de malt; B et B′ sur extrait de malt + extrait de pomme de terre.

rature, passant de 50 ∓ 2 h pour 23° C à 71 ± 3 h pour 24,8° C. Admettons une valeur moyenne de 50 h de la période à 23° C et de 71 h à 24,8° C· D'après la formule $\log Q_{10} = 10/(\Delta\theta) \log(\omega/\omega')$, où $\Delta\theta$ est l'écart de température considéré et ω et ω' les valeurs de la période, le Q_{10} de la période du rythme d'*A. tenuis* sur extrait de malt est de 0,14 environ. Nous retrouvons, mais en bien plus accentué cette fois, la réaction décrite chez *Oedogonium* (4) et *Gonyaulax* (5).

2° Pour l'étude de la seconde question posée, j'ai suivi le comportement du champignon en présence d'extrait de malt et d'un autre extrait, qui ne provoque pas, par lui-même, la formation des zonations chez ce même organisme, à savoir l'extrait aqueux de pomme de terre correspondant à

50 g/l de tubercules pelés. Ici aussi, les essais étaient menés pendant 15 jours à l'obscurité à des températures comprises entre 20 et 27° C.

Le rythme de zonations s'est manifesté en présence de la combinaison extrait de malt + extrait de pomme de terre. Cela s'est produit entre les mêmes limites de température que si l'extrait de malt était seul utilisé. Mais au cours de deux séries d'expériences *A. tenuis* a formé six zonations aux températures de 23, 23,9 et 24,8° C au bout de 15 jours de culture. La période interne était alors de 45 à 46 h aux trois températures indiquées (courbe B de la figure). Au cours d'une troisième série d'essais, sept zonations se sont formées en 15 jours et la période interne était de 35 à 36 h, aux trois températures précitées (courbe B' de la figure).

Il apparaît donc que l'extrait de pomme de terre, sans action en soi sur le déclanchement du rythme endogène du champignon, provoque, combiné à l'extrait de malt, une diminution de la période interne et surtout rend le rythme pratiquement indépendant de la température.

Il resterait à expliquer pourquoi il y a deux courbes B et B' si distantes l'une de l'autre.

En conclusion, nous connaissions jusqu'ici des organismes dont le rythme endogène pouvait être soit dépendant de la température, soit au contraire indépendant vis-à-vis de ce facteur. *Alternaria tenuis* nous fournit l'exemple d'un organisme chez lequel l'une ou l'autre réaction peut être provoquée en modifiant la composition du milieu nutritif.

Par ailleurs, cette réaction du champignon est à rapprocher du fait récemment signalé (6) que le caractère exogène ou endogène du rythme de zonations d'*A. tenuis* est sous la dépendance, non seulement des conditions physiques externes, mais aussi de la composition du milieu de culture (6).

(*) Séance du 16 janvier 1961.

(1) F. Bühnemann, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 305.
(2) E. Bünning, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 4, n° 3, octobre 1958.
(3) E. Bünning, *Die Physiologische Uhr.*, Springer, Berlin, 1958.
(4) J. Chevaugeon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381.
(5) J. W. Hastings et B. M. Sweeney, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 804-811.
(6) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163-165.
(7) C. S. Pittendrigh et V. G. Bruce, *Rhythmic and synthetic process in Growth*, Rudnick, Princeton University Press, 1957, p. 75.
(8) H. M. Webb et F. A. Brown Jr., *Physiol. Rev.*, 39, 1959, p. 127-161.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques précisions au sujet de l'interaction entre auxine et « metabolites-antiauxines »*. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'antagonisme entre acide indol-β-acétique et biotine n'est pas dû à une simple destruction, dans le milieu ou dans les cellules de *Nectria galligena*, de l'auxine exogène. Le champignon protégerait même l'inactivation normale de l'auxine.

Pour des raisons indiquées ailleurs ([1]), j'ai cru constructif de considérer que l'auxine (AIA) exercerait son action accélératrice ou inhibitrice sur la croissance à partir de « centres » distincts. En ce qui concerne plus spécialement son action inhibitrice sur la croissance de *N. galligena* et d'autres champignons, j'ai admis que AIA serait dépourvu d'une spécificité stricte et que s'il en était également ainsi chez les végétaux supérieurs, l'extrême complexité du problème des corrélations trouverait une explication relativement satisfaisante. L'élégante démonstration de Mme Jerebzoff-Quintin ([2]) dans mon laboratoire, a par la suite apporté des données hautement constructives au sujet de l'absence de spécificité. En dépit de cela, des doutes étaient encore permis pour le cas des végétaux supérieurs; ceci en raison du type de croissance de *N. galligena* et à cause, surtout, de la nature des parois de ses cellules. Mais il convient de rappeler, au cours de telles remarques, que les cellules des jeunes feuilles ne réagissent pas à l'auxine au même titre que les cellules du coléoptile ou des tiges et que l'endroit de la cellule où l'auxine agit est loin d'être définitivement précisé. De plus, les récentes recherches de Wickson et de Thimann ([4]) et celles de Champagnat et de son collaborateur Hugon ([5]), à l'aide du test bourgeon, me paraissent justifier l'extrapolation, que j'ai cru devoir faire, aux végétaux supérieurs, des faits observés chez les champignons. C'est précisément à cause de cela qu'il me paraît également utile de revenir sur un autre point important soulevé souvent au cours de discussions ou d'excellentes publications ([6]), faute d'une communication *écrite* détaillée de ma part. Il s'agit de savoir si l'interaction entre AIA et ce que j'ai appelé « métabolite-antiauxine » résulte ou non de la destruction directe ou indirecte de l'auxine fournie au test *N. galligena*.

Il va de soi que, avant de tirer la moindre conclusion sur la nature possible des différentes interactions étudiées, je me suis assuré à l'aide de sections, de courbures de coléoptiles et surtout par des dosages chimiques et l'emploi des auxines synthétiques, qu'il n'y avait pas lieu de tenir compte d'une explication relativement aussi simple. A cet égard, j'ai eu l'occasion de fournir verbalement et à plusieurs reprises des preuves tangibles, je me suis par contre borné à signaler qu'on ne décèle pas, à l'aide du test *Avena*, un antagonisme entre extrait de coton et faible dose d'auxine [([1]), p. 370] et que, même lorsque l'extrait est fourni [([1]), p. 385]

à *N. galligena plusieurs jours* après l'auxine, l'inhibition de croissance est *rapidement* levée. Pour clore le débat, je crois utile maintenant de fournir quelques faits précis qui, d'une part, écartent la supposition de l'inactivation de l'auxine exogène et, d'autre part, font apparaître des données nouvelles qui me paraissent encore plus instructives.

A cet effet, le même nombre de tubes contenant 20 ml de milieu, ensemencé ou non avec *N. galligena*, est maintenu côte à côte à l'obscurité à 23° C. Au moment du dosage de l'AIA, on ajoute 20 ml d'eau bidistillée par tube, trois gouttes de HCl et l'on stérilise 5 mn à 105° C. La gélose précipitée, on retire les filaments, là où ils existent, pour les pesées et l'on se sert du liquide filtré pour les dosages colorimétriques. Sous les réserves formulées par Platt et Thimann ([7]) et d'autres, toutes les méthodes sont utilisables, de la très ancienne de Salkowski (1885) à celle, plus récente, de Pilet ([8]).

	Milieux + M/1.			Poids secs en milligrammes (P. S.) par culture et densités optiques (D. O.).										
	A. I. A. $< 10^{-4}$.	Biotine $\times 10^{-8}$.	Tubes ensemencés ou non.	A. ster. — D. O. — II.	J. ens. — D. O. — II.	10e jour. P. S.	10e jour. D. O. I.	10e jour. D. O. II.	20e jour. P. S.	20e jour. D. O. I.	20e jour. D. O. II.	30e jour. P. S.	30e jour. D. O. I.	30e jour. D. O. II.
A....	0	0	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
A'...			Ensemenc.	-	-	13	0	0	33	0	0	40	0	0
B....	0	1	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
B'...			Ensemenc.	-	-	17	0	0	37	0	0	42	0	0
C...	0	3	Non	0	0		0	0		0	0		0	0
C'...			Ensemenc.	-	-	18	0	0	38	0	0	47	0	0
D...	1	0	Non	0,18 (*)	0,17		0,06	0,11		0,03	0,06		0,01	0,0[illegible]
D'...			Ensemenc.	-	-	7,6	0,06	0,15	21	0,08	0,17	30	0,06	0,1[illegible]
E....	1	1	Non	0,17	0,18		0,06	0,11		0,03	0,06		0,01	0,0[illegible]
E'...			Ensemenc.	-	-	15	0,05	0,15	36	0,10	0,19	40	0,08	0,1[illegible]
F....	3	0	Non	0,52 (*)	0,50		0,23	0,39		0,21	0,38		0,14	0,2[illegible]
F'...			Ensemenc.	-	-	6	0,25	0,50	18	0,33	0,51	23	0,28	0,5[illegible]
G...	3	3	Non	0,52	0,51		0,23	0,41		0,20	0,34		0,14	0,2[illegible]
G'...			Ensemenc.	-	-	14	0,27	0,50	35	0,35	0,53	42	0,31	0,5[illegible]

P. S. : moyenne de cinq cultures. D. O. des milieux dédoublés avec de l'eau (parties aliquotes de cinq cultures) : avant stérilisation (A stér.); le jour de l'ensemencement (J. ens.); les 10e, 20e et 30e jours après. I et II : méthodes de dosages.

(*) D. O. légèrement < D. O. d'une solution aqueuse équivalente de AIA.

Le réactif est préparé et utilisé ici comme suit. Réactif : 2 ml Cl_3Fe, $6 H_2O$ (densité solution : 1,26) + 60 ml de SO_4H_2 + 100 ml de H_2O *Méthode* I : réactif 8 ml + liquide filtré 2 ml; maintenu 20 mn à 40° C. *Méthode* II : réactif 1 ml + liquide filtré 10 ml; porté à l'ébullition sur bec de gaz et refroidi rapidement par l'eau du robinet. A l'aide d'un filtre « Eral » 530 mμ, les dosages sont faits : avant stérilisation des milieux; après stérilisation 20 mn à 105° C au moment de l'ensemencement; aux 10e, 20e et 30e jours de culture. Pour le dosage de AIA dans les tubes non ensemencés, on détermine le zéro à partir du milieu de base sans auxine ni

biotine et pour celui des tubes ensemencés, à partir du milieu de base sur lequel pousse *N. galligena*; ceci pour des raisons évidentes et parce que le test sécrète (³) de faibles quantités de AIA.

Les écarts de densité optique prêtant présentement à des considérations spéculatives, mis à part, nous pouvons retenir des données consignées dans le tableau les faits ci-après :

1° Comme dans d'autres répétitions, mais pas toujours, la biotine accélère la croissance du test (P.S., séries A′, B′, C′); cette accélération est néanmoins très insuffisante pour justifier, à elle seule, la levée des inhibitions (P.S., séries D′, E′, F′, G′). Par ailleurs, les méthodes utilisées ne permettent pas de déceler une modification du taux de AIA synthétisé par *N. galligena*, due à la biotine ajoutée (D.O., séries A′, B′, C′).

2° Il n'y a pas de preuve tangible que la stérilisation à 105°C pendant 20 mn diminue les doses d'auxine ajoutée (colonnes 4 et 5).

3° Dans les tubes avec ou sans biotine non ensemencés, on décèle dans le temps une sensible inactivation de l'auxine, (séries D, E, F, G). Par contre, sous les mêmes conditions, lorsque *N. galligena* est ensemencé, le taux d'auxine ajouté reste pratiquement inchangé (séries D′, E′, F′, G′) Je dirai pour le moment que, des données disponibles, la sécrétion par *N. galligena* de l'AIA ne suffit pas pour justifier les faits ci-dessus. Il semble plutôt que le champignon soit en mesure d'empêcher la destruction de l'AIA, et ceci, qu'il y ait inhibition ou non de sa croissance due à l'auxine seule ou associée à la biotine.

4° Comme dans des expériences antérieures [(¹), p. 426 et (²), *b*], nous retrouvons qu'une molécule de biotine est antagoniste d'au moins 10 000 mol de AIA. L'antimétabolite étant dans ce cas l'auxine, le rapport ci-dessus pose des problèmes aussi intéressants que difficiles à résoudre pour le moment.

5° Enfin, il n'y a aucune preuve expérimentale que l'antagonisme auxine — biotine, et en général auxine — « métabolite antiauxine », résulte de la destruction *dans le milieu ou dans les cellules du champignon*, de l'auxine ajoutée. S'il en était ainsi, la densité optique des filtrats des tubes ensemencés des séries E′ et G′ devrait être partout zéro.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) F. Nysterakis, *Rev. gén. Bot.*, 61, 1954, p. 285.

(²) Mme S. Jerebzoff-Quintin (*a*) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1389, (*b*) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1260.

(³) Mlle J. Berducou, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1052 et 235, 1952, p. 309.

(⁴) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 62; *voir* également Thimann, p. 815, chap. X, *Plant. Growth*, ed. Wiktor W. Nowinwki, 1960.

(⁵) P. Champagnat, *Bull. Soc. franç. Phys. Vég.*, 5, n° 3, 1959, p. 95.

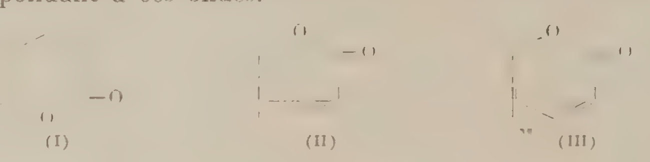
(⁶) H. E. Gruen, *Annual review of Plant Physiology*, 10, 1959, p. 405.

(⁷) R. S. Jr. Platt et K. V. Thimann, *Science*, U. S. A., 123, n° 3184, 1956, p. 105.

(⁸) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Caractérisation du groupement* $(R_1)(R_2)C{=}CH{-}COO{-}R_3$ *dans un composé organique. Application aux corps du groupe digitalique.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Un assez grand nombre de substances naturelles contiennent dans leur molécule le groupement $(R_1)(R_2)C{=}CH{-}COO{-}R_3$. Ce sont, par exemple, des acides éthyléniques comme les acides crotonique, fumarique, cinnamique, des olides comme les coumarines non substituées en 3 (I), les génines digitaliques, cardénolides (II) et bufénolides (III) et les glycosides correspondant à ces olides.



Aussi nous a-t-il paru de quelque intérêt de rechercher un procédé commode permettant de décider, sur une très petite quantité de matière, si une substance possède ce groupement ou non.

Le procédé que nous préconisons repose sur les deux considérations suivantes : *a.* par ozonation, puis hydrolyse, les substances contenant le groupement envisagé conduisent à la formation d'acide glyoxylique; *b.* l'acide glyoxylique est aisément caractérisé par une réaction colorée qui a été amplement utilisée par R. Fosse [1] et ses élèves dans leurs recherches sur les uréides dérivant plus ou moins directement de l'acide glyoxylique. Rappelons que le procédé de Fosse consiste à ajouter, à une solution aqueuse d'acide glyoxylique, du chlorhydrate de phénylhydrazine, puis du ferricyanure de potassium, et enfin de l'acide chlorhydrique concentré : il se produit alors une coloration rouge, dont Fosse a montré la sensibilité et la sélectivité.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ces considérations en partant d'une tache sur papier de la substance à examiner et nous nous sommes finalement arrêté au mode opératoire suivant :

Quelques milligrammes du corps à essayer sont dissous dans un solvant peu volatil, tel que le butanol normal ou le nitrobenzène; une goutte de la solution obtenue est déposée sur une bandelette de papier Whatman, et la bandelette placée directement durant 15 mn dans un courant d'air ozoné; on pulvérise alors sur la tache une solution hydroalcoolique acide de chlorhydrate de phénylhydrazine [2] et abandonne 30 mn à l'air; puis on pulvérise sur la bandelette une solution aqueuse à 1 % de ferricyanure de potassium et place la bande de papier sur le goulot d'un flacon d'acide chlorhydrique : la présence du groupement $(R_1)(R_2)C{=}CH{-}COO{-}R_3$ se traduit par l'apparition d'une tache rouge violacé.

Cette réaction paraît simple et sûre; mais il est indispensable de faire une expérience témoin avec le solvant choisi : butanol, nitrobenzène, etc. qui peut contenir des impuretés dont l'oxydation conduit à la formation d'acide glyoxylique; on pourra, par exemple, faire sur la bandelette une seconde tache avec une goutte du solvant utilisé à côté de la goutte contenant la substance étudiée.

Tous les acides α-éthyléniques, toutes les coumarines ainsi que leurs glycosides, tous les composés digitaliques, cardénolides et bufénolides que nous avons soumis à cette épreuve nous ont donné une réaction positive. On remarquera que les bufénolides mis en évidence par cette réaction ne sont pas révélés par les réactifs nitrés utilisés pour caractériser les cardénolides (3).

Il est intéressant de noter que l'isodigitoxigénine, qui résulte d'une isomérisation de la digitoxigénine avec disparition de la double liaison (isomérisation : double liaison → cycle) ne donne plus de coloration dans les conditions où nous opérons; il en est de même pour la dihydrodigitoxigénine comme on pouvait le prévoir.

Tschesche (4) a établi récemment que l'α-gitoxigénone, qui ne donne pas de colorations avec les réactifs nitrés habituels, possède cependant la configuration normale (et non iso) des digitaliques. Tschesche en conclut que, si des corps digitaliques ayant un groupe cétonique en 16 existent dans des extraits végétaux, ils risquent de passer inaperçus avec les réactifs utilisés actuellement; l'emploi de la technique que nous proposons devrait révéler ces cétones.

Lorsque la teneur d'une plante en corps du groupe digitalique est très faible, et que la présence de ces corps est rendue vraisemblable par suite de la réaction positive aux réactifs nitrés d'un fractionnement d'extrait, l'utilisation du procédé que nous venons de décrire peut apporter un argument supplémentaire : c'est ainsi que nous avons pu nous convaincre de la présence probable de corps digitaliques dans les graines de *Lunaria biennis* Mœnch (Crucifère) (5).

Il est également intéressant de signaler qu'en appliquant notre technique à une goutte d'extrait butanolique de gelée royale, nous avons obtenu une réaction positive due sans doute à la présence, dans la gelée royale, des acides α-éthyléniques récemment signalés (6).

(1) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1615.

(2) Chlorhydrate de phénylhydrazine, 0,5; eau, 10; alcool, 20; acide chlorhydrique, 20. La solution est filtrée 1 h après sa préparation. Elle se conserve une quinzaine de jours.

(3) Toutefois le 1.3-dinitropnaphtalène révèle le scillarène A et la bufotaline, mais la réaction est peu sensible.

(4) *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 1477.

(5) La présence de cardénolides a été signalée chez plusieurs plantes appartenant à cette famille végétale.

(6) M. Barbier, E. Lederer, T. Reichstein et O. Schindler, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1682.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

PHYSIOLOGIE. — *A propos du mécanisme d'action chémoréflexe ou central du « stimulus CO_2 » de la ventilation.* Note [*] de MM. **Pierre Bouverot, Roland Flandrois** et **Robert Grandpierre**, présentée par M. Léon Binet.

L'anhydride carbonique est l'un des facteurs qui contrôlent la ventilation dans les conditions normales. On admet que le stimulus CO_2 peut agir directement sur les centres respiratoires par voie sanguine, et indirectement par un mécanisme réflexe prenant son origine dans les chémorécepteurs carotidiens et aortiques; dans le premier cas, on parle de mécanisme d'action central ou centrogénique; dans le deuxième cas, de mécanisme chémoréflexe ou chémoréflexogénique [3], [4], [5]. Mais, si l'existence de ces deux mécanismes est généralement admise, certains [6] pensent que le mécanisme chémoréflexe ne joue aucun rôle dans les conditions normales, c'est-à-dire quand le sujet est normocapnique, et admettent que ce mécanisme n'intervient qu'en cas d'hypercapnie. Ce problème est étudié chez le Chien, en utilisant la méthode du « test CO_2 » proposé par Dejours et collaborateurs [1].

Au moment de l'inhalation d'un volume ou de deux volumes courants consécutifs d'un mélange riche en gaz carbonique ($F_{I_{CO_2}} = 0{,}06$) les pressions partielles de gaz carbonique dans l'air alvéolaire et dans le sang capillaire pulmonaire s'élèvent brusquement; cette élévation ne dépasse pas quelques millimètres de mercure et simule une variation physiologique spontanée de la pression partielle de gaz carbonique. Le sang, rendu ainsi légèrement hypercapnique, atteint après un délai de quelques secondes les chémorécepteurs qu'ils soient artériels ou centraux. On s'est proposé d'étudier l'effet ventilatoire de cette hypercapnie modérée, transitoire et « physiologique », avant et après la section des fibres chémoréceptrices aortiques et carotidiennes.

L'expérimentation porte sur 12 chiens anesthésiés au chloralose (0,08 g/kg) intubés au moyen d'une sonde à ballonnet. On enregistre simultanément la ventilation, mouvement par mouvement, au moyen d'un spiromètre de Tissot inscripteur, et le pH du sang circulant selon une méthode décrite antérieurement [7]. Dans ces conditions, chez l'animal intact le pH varie entre 7,35 et 7,40 (moyenne : 7,37, erreur-type $\pm$ 0,005).

Chez l'animal privé de ses afférences chémosensibles le pH, avant les tests, était en moyenne de 7,32 $\pm$ 0,01).

Quarante-deux « tests CO_2 » sont réalisés chez l'animal intact, après que l'intégrité fonctionnelle des chémorécepteurs ait été vérifiée par l'observation d'une hyperventilation consécutive à l'injection dans la carotide primitive de lobéline; vingt-quatre « tests CO_2 » sont pratiqués chez

l'animal bivagotomisé et chémodénervé dont l'exclusion des zones chémosensibles sino-carotidiennes a été préalablement contrôlée par l'absence de toute hyperventilation consécutive à l'injection de lobéline.

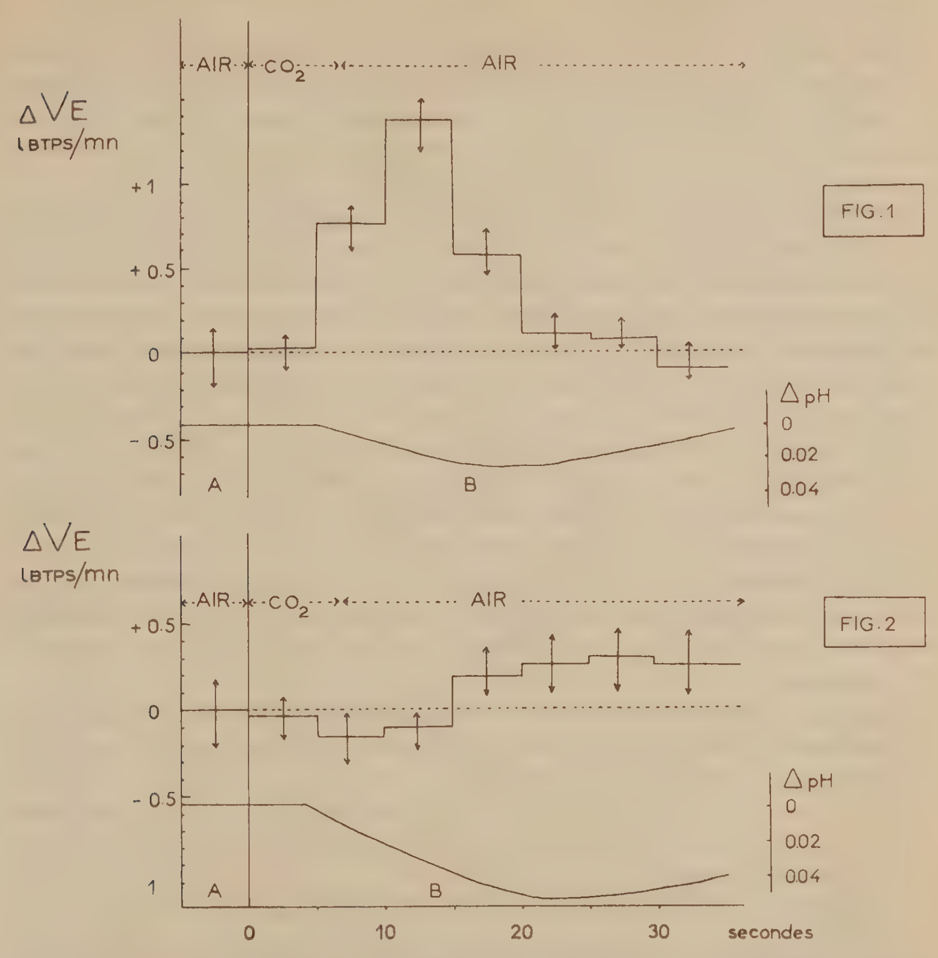


Fig. 1 et 2. — Action du « test CO_2 » isolé sur la ventilation et le pH artériel du chien anesthésié avant chémodénervation aortico-carotidienne (*fig.* 1) et après chémodénervation (*fig.* 2).

En A : ventilation et pH avant les tests, l'animal respirant l'air ambiant.

En B : ventilation et pH consécutifs à l'inhalation de un à deux volumes courants d'un mélange contenant 6 % de CO_2 et 94 % d'air; après cette brève inhalation d'un mélange hypercapnique, l'animal inhale à nouveau l'air ambiant. Chaque trait horizontal correspond au débit ventilatoire moyen mesuré sur une période de 5 s. Chez l'animal normal (*fig.* 1) une augmentation de la ventilation survient après un délai de 5 s. Chez l'animal chémodénervé (*fig.* 2), l'hyperventilation précoce n'est pas observée cependant que le pH diminue notablement. Les différentes valeurs de ventilation sont affectées de leur erreur-type.

Résultats. — Chez l'animal normal, l'inhalation d'un ou de deux volumes courants d'un mélange gazeux contenant 6 % de CO_2 et 94 % d'air entraîne, après un délai de 5 à 10 s, une augmentation de la ventilation

qui est maximale entre la 10e et la 15e seconde et disparaît rapidement ensuite. L'augmentation maximale moyenne de la ventilation atteint 30 %. On observe parallèlement à la réponse ventilatoire une baisse de pH de 0,02 à 0,03 unité (*fig.* 1).

Chez l'animal bivagotomisé et privé de ses afférences chémosensibles, l'hyperventilation précoce ne se produit plus quoique le pH s'abaisse d'une façon plus notable que chez l'animal intact; par contre, une légère hyperventilation de l'ordre de 6 % est observée après un délai de 15 à 20 s (*fig.* 2).

L'existence d'une importante réponse ventilatoire quelques secondes après l'inhalation d'un mélange hypercapnique chez l'animal aux chémorécepteurs intacts d'une part, l'abolition de ce phénomène après destruction de ses afférences chémosensibles d'autre part, représentent évidemment un argument essentiel en faveur de l'existence d'un mécanisme d'action chémoréflexe du stimulus CO_2. Cette partie de notre travail confirme les conclusions de Hesser ([3]).

Conclusion. — Chez le Chien chloralosé dont le pH artériel est normal et dont les afférences chémosensibles sont intactes, 5 s après le début d'une inhalation d'un mélange hypercapnique, survient une hyperventilation marquée qui atteint un maximum entre la 10e et la 15e seconde. Après chémodénervation aortique et carotidienne, l'inhalation de gaz carbonique ne provoque plus d'hyperventilation précoce, toutefois après un délai supérieur à 15 s, survient une augmentation très modérée de la ventilation.

Dans ces conditions expérimentales, celles du chien anesthésié à pH artériel normal, existe donc un contrôle chémoréflexe important de la ventilation par le stimulus gaz carbonique; cette observation laisse supposer que ce contrôle ventilatoire existe chez l'animal normal non anesthésié.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) P. Dejours, Y. Labrousse, J. Raynaud et R. Flandrois, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 239-243.

([2]) R. Grandpierre, P. Bouverot, R. Flandrois, H. Boiteau et M. Chambrin, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 111-112.

([3]) C. M. Hesser, *Acta Physiol. Scand.*, suppl. 64, n° 8, 1949, p. 1-69.

([4]) C. Heymans et E. Neil, J. et A. Churchill, L. T. D. London, 1958, 1 vol, p. 271.

([5]) C. F. Schmidt, *In Medical Physiology* de P. Bard, The cv mosby company, 1956, p. 358-383.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Biosynthèse induite de la nitrate-réductase par les cellules non proliférantes d'*Aerobacter aerogenes. Note (*) de M. **Francis Pichinoty** et Mlle **Liliane D'Ornano**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

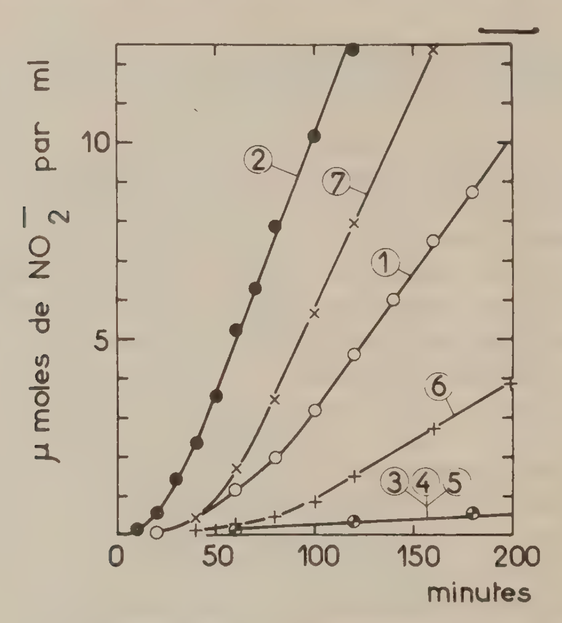
L'adaptation au nitrate des suspensions non proliférantes d'*Aerobacter aerogenes* est liée à la synthèse *de novo* d'une nitrate-réductase à partir des aminoacides libres. Cette enzyme a été extraite des cellules induites.

Pollock (1) a montré que les suspensions cellulaires d'un organisme coliforme cultivé sur un milieu dépourvu de nitrate acquièrent une activité nitrate-réductase élevée en présence de ce composé. Ces expériences ne permettent cependant pas d'établir la nature exacte du processus induit par le nitrate. En effet, d'après ces résultats, on peut considérer que la nitrate-réductase est de nature constitutive et que son activité ne peut se manifester dans les cellules non induites en raison de l'absence d'un transporteur d'hydrogène nécessaire au couplage de l'enzyme avec les déshydrogénases; on peut également envisager l'existence d'une barrière de perméabilité rendant l'enzyme inaccessible à son propre substrat. Chacune des hypothèses précédentes suppose que le fonctionnement de la nitrate-réductase au sein de la cellule bactérienne est rendu possible au cours du processus d'adaptation par la formation d'un transporteur d'hydrogène ou par celle d'une « perméase » (2). Les expériences rapportées dans la présente Note montrent que l'adaptation induite par le nitrate chez *A. aerogenes* est effectivement liée à la biosynthèse d'une nitrate-réductase.

La souche d'*A. aerogenes* utilisée (L III — I) est cultivée en aérobiose, dans un milieu synthétique à base de glucose et de chlorure d'ammonium. La composition de ce milieu a été précédemment décrite (3). Après 22 h d'incubation à 32°, les cellules sont centrifugées, lavées, puis remises en suspension. Les expériences d'induction sont réalisées de la manière suivante : on met les cellules à incuber, en anaérobiose et à 37°, en présence de : glucose, 50 μmoles/ml; tampon phosphate pH 7, 0,033 M; KNO_3, 25 μmoles/ml. Chaque système contient 2 à 4 mg de cellules (poids sec) par millilitre. Les inhibiteurs (chloramphénicol ou parafluorophénylalanine), les aminoacides (casaminoacides Difco ou phénylalanine) et le glucose sont ajoutés aux systèmes 15 mn avant l'addition de KNO_3. On effectue à des intervalles de temps réguliers des prélèvements de 1 ml dans lesquels on dose le nitrite par colorimétrie. L'activité nitrite-réductase de cette souche étant très faible, on peut considérer que la vitesse de formation de ce composé est égale à la vitesse de réduction du nitrate. L'extraction de l'enzyme est réalisée suivant le procédé de Nicholas et Nason (4).

L'activité nitrate-réductase des extraits est mesurée en présence de benzylviologène à l'aide d'une technique que nous avons décrite dans un Mémoire antérieur ([3]).

Les résultats d'une expérience sont résumés sur la figure. On voit d'après la courbe (1) que l'activité s'accroît dès l'addition de l'inducteur pendant une durée de 100 mn, puis devient rigoureusement constante. Au terme de cette période d'adaptation, la synthèse du système enzyma-



Adaptation d'une suspension cellulaire
contenant 2,5 mg de cellules (poids sec) par millilitre.
La solution de KNO_3 est ajoutée au temps 0.

(1) En l'absence d'aminoacides libres.
(2) En présence de casaminoacides (1 mg/ml).
(3) Système identique à (1) + chloramphénicol (50 μg/ml).
(4) » » (2) + chloramphénicol (50 μg/ml).
(5) » » (1) + parafluorophénylalanine (5.10^{-3} M).
(6) » » (1) + parafluorophénylalanine (5.10^{-4} M).
(7) » » (6) + phénylalanine (5.10^{-3} M).

tique cesse et la quantité de NO_2^- formée devient proportionnelle au temps. En présence d'aminoacides libres on obtient la courbe (2) d'aspect identique mais dans ce dernier cas, le processus d'adaptation est nettement plus rapide et l'activité finale des cellules est deux fois plus élevée. Il résulte de ces observations que la vitesse de formation du système enzymatique est limitée par les réserves endocellulaires d'aminoacides disponibles et que l'ion NO_3^- ne peut probablement pas être utilisé comme source d'azote par les cellules. Enfin cette adaptation est manifestement liée à une biosynthèse protéique puisqu'elle est complètement inhibée par le chloramphénicol

[courbes (3) et (4)] et par la parafluorophénylalanine [courbes (5) et (6)]. En présence de ces composés, on peut mesurer l'activité de base initiale des cellules; celle-ci est environ 50 fois plus faible que l'activité des cellules induites en présence d'aminoacides. D'autre part, l'inhibition provoquée par la parafluorophénylalanine est supprimée en présence d'une concentration 10 fois plus élevée de phénylalanine [courbe (7)]. Dans une autre série d'expériences, nous avons comparé l'activité nitrate-réductase des extraits de cellules non induites à celle des extraits des mêmes cellules induites en présence et en l'absence de chloramphénicol. Dans ce but, nous avons préparé des extraits à partir de cellules incubées anaérobiquement pendant 60 mn et nous avons constaté que seuls les extraits des cellules induites en l'absence de l'antibiotique présentent une activité élevée (66 μmoles de NO_3^- réduites par heure et par milligramme d'azote protéique); les autres extraits ont une activité négligeable. Ces résultats expérimentaux indiquent que l'ion NO_3^- induit la synthèse *de novo* de la nitrate-réductase à partir des aminoacides libres. Cette conclusion est justifiée par le fait que la technique utilisée pour mesurer l'activité des extraits est très spécifique : le benzylviologène réduit cède directement ses électrons à la nitrate réductase ([3]). Notons pour terminer que ces résultats préliminaires ne permettent pas d'écarter l'hypothèse suivant laquelle une « perméase » inductible est synthétisée en même temps que l'enzyme. Nos recherches ont actuellement pour but de déterminer la nature du mode de passage de l'ion NO_3^- à travers la barrière de perméabilité cellulaire.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

([1]) M. R. Pollock, *Brit. J. Exp. Path.*, 27, 1946, p. 419.
([2]) G. N. Cohen et J. Monod, *Bact. Rev.*, 21, 1957, p. 169.
([3]) F. Pichinoty, *Folia Microbiol.*, 5, 1960, p. 1.
([4]) D. J. D. Nicholas et A. Nason, *J. Bact.*, 69, 1955, p. 580.

(*Laboratoire de Chimie bactérienne,*
Centre National de la Recherche Scientifique, C. R. S. I. M.,
66, *rue Saint-Sébastien, Marseille,* 6e.)

BIOCHIMIE. — *Relations entre la transformation d'acétate de sodium 2^{14}C en cis-polyisoprène et la présence d'acide malonique.* Note (*) de MM. **Paul Fournier**, **Jean d'Auzac**, **Serge Pujarniscle** et **Tuong Chi Cuong**, présentée par M. Georges Champetier.

En incubant de l'acétate de sodium 2^{14}C dans du latex frais d'*Hevea brasiliensis*, la proportion de cis-polyisoprène radioactif est d'autant plus élevée qu'il apparaît moins d'acide malonique marqué dans le milieu.

Le mécanisme de formation des composés terpéniques par les êtres vivants est maintenant bien établi [1] et s'applique également au cis-polyisoprène [2]. Or, on sait que les aptitudes de certains types d'hévéas à produire du caoutchouc sont très différentes : aussi avons-nous cherché à déceler des causes de ces variations dans le processus de la biosynthèse et nos premiers résultats nous conduisent à formuler une hypothèse sur un mécanisme qui limiterait la formation du cis-polyisoprène au sein de l'arbre.

De précédents travaux [3] indiquent qu'on peut incuber, par exemple, de l'acétate de sodium 2^{14}C dans du latex frais et stérile, et obtenir ainsi du caoutchouc radioactif. Nous avons pensé qu'en analysant le sérum et en évaluant la radioactivité du caoutchouc, il serait possible de dresser un bilan de l'utilisation du précurseur. Nous avons pu mettre ainsi en évidence que l'incubation d'acétate 2^{14}C dans du latex donne, outre le caoutchouc marqué, des acides organiques et des acides aminés radioactifs; les acides organiques sont les plus radioactifs et il a été possible de caractériser parmi eux les acides du cycle de Krebs.

Nous avons pu relier les variations, suivant les conditions expérimentales, du rendement de la transformation du substrat en polyisoprène à la présence d'un acide organique marqué que des analyses par chromatographie ont révélé être de l'*acide malonique*. L'examen du tableau I, qui résume les résultats obtenus avec deux latex de clones différents, fait ressortir qu'à une faible transformation d'acétate de sodium 2^{14}C correspond toujours une quantité importante d'acide malonique.

Tableau I.

Incubation de 5 μC *d'acétate de sodium* 2^{14}C *par millilitre de latex*, 3 h à 28°.

	1re expérience.		2e expérience.	
	Latex n° 1.	Latex n° 2.	Latex n° 1.	Latex n° 2.
Radioactivité du caoutchouc coups/mn/mg...	6 300	300	1 300	5 300
» de la tache malonique........	20	120	110	28

Cette corrélation entre la formation d'acide malonique et un rendement médiocre de la transformation du substrat en caoutchouc a pu être confirmée, en particulier, par les deux expériences suivantes.

1. En incubant du latex avec une dose donnée d'acétate de sodium $2^{14}C$, on constate que la vitesse de transformation du substrat en caoutchouc diminue considérablement en fonction du temps et que cette diminution de vitesse coïncide avec l'apparition dans le milieu d'acide malonique marqué.

2. Si l'on utilise pour l'incubation du latex récolté sur un arbre à un moment où l'on peut considérer que l'activité biologique des cellules laticifères est maximale (c'est-à-dire peu de temps après la saignée normale, au moment où l'arbre recrée ses réserves), on constate bien que ce latex transforme le substrat avec un haut rendement; mais le retour à une activité normale coïncide encore avec l'apparition dans le sérum d'acide malonique marqué.

L'acide malonique, bien connu comme inhibiteur du cycle de Krebs, se synthétise, comme l'a montré Wakil (4), à partir de l'acétyl-coenzyme A suivant la réaction

$$CH_3-CO-SCoA + CO_2 \rightarrow COOH-CH_2-CO-SCoA.$$

Nous avons vérifié qu'une atmosphère d'anhydride carbonique entrave la transformation d'acétate en polyisoprène et que, corrélativement, la teneur en acide malonique est augmentée (tableau II); l'expérience sous atmosphère d'azote indique que l'absence d'oxygène n'est pas en cause. En outre, l'incubation de bicarbonate marqué au ^{14}C ne nous ayant pas permis de déceler de radioactivité du caoutchouc, on ne peut considérer l'anhydride carbonique comme un substrat préférentiel dont la transformation aisée en polyisoprène annihilerait celle de l'acétate. Dans cet ensemble d'expériences, le ralentissement de la formation du caoutchouc semble bien en relation avec l'accroissement de la teneur en acide malonique.

Tableau II.

Incubation de 5 μC *d'acétate* $2^{14}C$ *par millilitre de latex*, 3 h à 28°.

Incubation effectuée sous...........	Oxygène.	Azote.	Gaz carbonique.
Radioactivité du caoutchouc coups/mn/mg.	3 300	4 000	640
» de la tache malonique.......	20	22	44

Ce résultat ne concorde pas avec les observations de Chrastil (5) qui a indiqué que les inhibiteurs du cycle de Krebs augmentent la teneur en caoutchouc lorsqu'on applique ces composés sur des feuilles de *Koksaghyz* ou les injecte dans des racines de cette plante. En opérant ainsi, cet auteur n'a toutefois pas prouvé que ces inhibiteurs pénètrent jusqu'aux cellules laticifères, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise directement le latex.

Nous poursuivons ces recherches en vue de préciser la relation entre la formation du caoutchouc et celle de l'acide malonique et nous nous propo-

sons également, en tenant compte du fait que la biogénèse des composés terpéniques semble pouvoir être conçue selon un schéma unique, d'examiner si le même phénomène d'inhibition n'intéresse pas aussi la synthèse du cholestérol par les cellules de foie de Rat.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(1) *Biosynthesis of terpenes and sterols* (Symposium de la fondation Ciba), J. et A. Churchill, Londres, 1959.

(2) F. Lynen et U. Henning, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 820.

(3) H. J. Teas et R. S. Bandurski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3549; R. B. Park et J. Bonner, *J. Biol. Chem.*, 233, n° 2, 1958, p. 340.

(4) S. J. Wakil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6465.

(5) J. Chrastil, *Biol. tchécoslovaque*, 3, 1954, p. 332.

(*Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris, 16e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité du zinc, comme oligoélément, pour la synthèse de la phénylalanine par l'*Aspergillus niger *et son remplacement partiel possible par le cadmium.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le zinc est indispensable à la synthèse de la phénylalanine par l'*Aspergillus niger* et peut être partiellement remplacé par le cadmium.

Nous avons déjà eu l'occasion de démontrer que le zinc est un oligoélement indispensable à la synthèse du tryptophane et de la tyrosine par l'*Aspergillus niger*, et que dans ces deux fonctions ce métal pouvait être remplacé par du cadmium (1), (2). On ne connaît pas toutes les étapes de la biosynthèse des aminoacides aromatiques, mais il semble que chez la majorité des êtres vivants réalisant cette synthèse il y ait un précurseur commun à ces trois aminoacides possédant un noyau benzénique. Dans ces conditions il était particulièrement intéressant de chercher si l'effet du zinc sur la synthèse de la phénylalanine se trouvait analogue à celui observé dans le cas de biosynthèse du tryptophane et de la tyrosine par l'*Aspergillus niger*.

Une étude qualitative préliminaire effectuée d'après l'aspect des taches données par les aminoacides provenant d'hydrolysats de protéines isolées de thalles d'*Aspergillus niger* et réalisées par chromatographie de partage sur papier suivant la technique de F. Turba (3), nous a prouvé qu'il en était pour la phénylalanine comme pour le tryptophane et la tyrosine, mais qu'il fallait que le milieu soit très pauvre en zinc pour que le phénomène observé soit net.

Les thalles de ce champignon étant assez pauvres en phénylalanine, il se posait *a priori* un difficile problème analytique que nous avons dû d'abord résoudre. C'est finalement en nous adressant à la méthode maintenant bien connue, de Bizerte, Osteux, Levy, Geschwind et Li (4) qui consiste à transformer les aminoacides en dérivés dinitrophénylés qu'on isole par une chromatographie bidimensionnelle et qu'on dose spectrophotométriquement après élution. En apportant quelques modifications de détails qui seront publiées dans une autre revue, nous sommes arrivés à obtenir une réponse linéaire entre o et 30 µg avec une erreur absolue de seulement 0,2 µg sur une seule détermination, rendant ainsi la méthode absolue. Néanmoins comme la plus grosse difficulté reste de déposer avec précision 40 µl seulement de solution acétonique sur le papier, nous avons effectué chaque fois trois chromatographies, ainsi que des contrôles, nous assurant une précision réelle, finale de l'ordre de 5 % sur la phénylalanine. L'imprécision sur le dosage de la protéine (extraite suivant Roberts

et coll. ([5])] reste malheureusement de l'ordre de 10 %. Toutes les techniques de culture (fioles de silice) et de purifications, sont celles que nous avons utilisées antérieurement ([6]). Nous avons opéré statistiquement avec chaque fois 64 cultures dont les écarts sont par ailleurs faibles.

Nous ne donnerons à titre d'exemple que les résultats obtenus dans deux cas : 1° culture avec milieu très pauvre en zinc (5 μg/l) qui pour cette raison (rendement très faible du thalle) n'a pu être observé dans les premières heures; 2° culture sur milieu renfermant 15 μg de zinc par litre, de manière à bien mettre en évidence l'action du cadmium [*voir* ([7])], tout en ayant encore un effet dû à la carence en zinc. Le départ de culture de ce deuxième lot a été plus tardif, les spores étant plus âgées.

	Age cult. (jours).	Poids sec moyen en mg par culture.	% de protéine dans thalle.	Phénylalanine. % de protéine.	Phénylalanine. μg par culture.	Phénylalanine. mg/g de thalle sec.
Lot n° 1.						
Témoins (250 μg Zn/l)	2,5	280	14,4	2,02	900	3,21
	3,5	381	10,6	1,96	790	2,05
	4,5	365,4	6,64	2,22	441	1,21
Carencés (5 μg Zn/l)	2,5	16	2,1	1,75	6	0,37
	3,5	9	5,6	1,36	7	0,77
	4,5	6,1	3,4	1,44	5,55	1,00
Carencés (+ 450 μg Cd/l)	2,5	20	5,1	3,22	32	1,6
	3,5	17,5	10,0	1,76	30,4	1,7
	4,5	28,7	9,8	1,13	32	1,1
Lot n° 2.						
Témoins (250 μg Zn/l)	2	15	16,4	2,75	68	4,52
	3	165	9,2	2,76	425	2,58
	4	272	7,7	2,52	527	1,94
Carencés (15 μg Zn/l)	2	6,3	18,8	1,98	6,7	2,5
	3	25,2	11,2	2,75	78	3,09
	4	21,7	8,9	–	–	–
Carencés (+ 450 μg Cd/l)	2	7,5	15,5	5,71	67	8,92
	3	46,9	8,7	2,7	108	2,31
	4	51	17,45	3,3	297	5,81

L'examen de ce tableau fait ressortir, entre autres, les faits suivants :

1° Pour les thalles témoins, le taux de phénylalanine dans la protéine reste, aux erreurs près, constant au cours du temps, comme il l'était pour la tyrosine et le tryptophane, mais varie un peu d'une culture à l'autre prouvant l'hétérogénéité génétique et la nécessité d'opérer comme nous l'avons fait de façon comparative et simultanée.

2° Il faut réaliser une plus forte diminution de taux de zinc du milieu pour abaisser la teneur en phénylalanine des protéines que pour abaisser

celles du tryptophane et de la tyrosine. En effet, avec seulement 15 µg de zinc par litre, ce taux de phénylalanine, un peu plus bas au départ de la culture, remonte presque tout de suite au taux normal.

3° L'expérience faite avec 5 µg de zinc par litre prouve que dans la chaîne totale de synthèse, le zinc indispensable, peut être partiellement remplacé par le cadmium. Le fait qu'il faut un taux minimal de zinc, non remplaçable, confirme et éclaire l'expérience antérieure sur le poids sec total du thalle ([7]). Dès que ce taux minimal est atteint dans le milieu auquel on a ajouté le cadmium (lot n° 2) la synthèse de la phénylalanine, comme d'ailleurs celles de la tyrosine et du tryptophane est plus forte que celles d'autres constituants du thalle pour lesquels le zinc ne peut pas être remplacé. Ce fait est en faveur d'un précurseur commun aux trois amino-acides.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237.
([2]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2951.
([3]) *Chromatographische Methoden in der Protein Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 175.
([4]) G. Bizerte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 50; A. Levy, I. Geschwind et C. Li, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 187.
([5]) R. B. Roberts, D. H. Abelson, R. B. Cowie, E. T. Bolton et R. J. Britten, *Studies of biosynthesis in* E. Coli, Carnegie Inst., Washington, 607, 1955.
([6]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179; 246, 1953, p. 2541; 247, 1958, p. 888.
([7]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la désiodation des hormones thyroïdiennes tritiées.* Note de MM. **Jacques Nunez** et **Claude Jacquemin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La désiodation des hormones thyroïdiennes (iodothyronines) marquées par ^{131}I ou ^{3}H en présence de coupes de foie conduit à la formation d'iodures et de thyronine (T_0) (1), (2). T_0 marquée en 3,5 par ^{3}H est à son tour dégradée, entre autres, en L-tyrosine (3).

Les milieux réactionnels additionnés de L-thyroxine (T_4) ou de 3.5.3'-triiodothyronine (T_3) marquées par ^{131}I renferment en outre toujours, après dégradation d'une partie de l'hormone, un corps iodé ne présentant pas de migration chromatographique en présence des multiples solvants mis en œuvre ($R_f = 0$). Ce corps a été identifié à une iodoprotéine dont l'halogène est compris dans des restes de 3-monoiodo-L-tyrosine et 3.5-diiodo-L-tyrosine (MIT et DIT) (4).

La présence de cette iodoprotéine peut traduire l'halogénation directe d'une protéine aux dépens de l'iode hormonal ou un processus plus complexe. On peut en effet envisager, dans le premier cas, l'existence soit d'une transiodation, soit d'une réaction de substitution de I_2 prenant naissance par oxydation des iodures libérés auparavant et, dans le second, l'association à une protéine spécifique d'un reste tritié d'iodotyrosine provenant de l'hormone marquée non désiodée ou réhalogénée secondairement.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le métabolisme tissulaire de T_3 et T_4 marquées par ^{3}H afin de préciser la nature des corps formés.

1. Des coupes de foie, de muscle et de rein de Rat désiodent T_3 et T_4 (10^{-5} à 10^{-8} M) marquées par ^{3}H sur les positions α et β (activité spécifique : 108 mc/mM) (5) dans les mêmes conditions que T_3 et T_4 marquées par ^{131}I (1). La déshalogénation est presque complète lorsque le milieu d'incubation est maintenu 2 h à 37°, puis 3 ou 4 jours à 0°, celle des témoins non additionnés de tissu étant presque nulle. Le liquide dans lequel sont immergées les coupes renferme à des temps successifs de l'expérience la plupart des dérivés tritiés identifiés après incubation de T_0 et décrits dans un travail antérieur (3), ainsi que les dérivés acétiques de T_4 ou T_3. Mais ni T_0, ni la tyrosine (Tyr) ne s'accumulent dans le liquide d'immersion; elles ne renferment jamais plus de 10 à 20 % de ^{3}H mis en œuvre dans T_4. En revanche, la radioactivité de la tache tritiée de $R_f = 0$ augmente progressivement : elle comprend la totalité de ^{3}H à la fin de l'essai (*fig.* 1). Nous avons enregistré la formation du même produit en présence d'une thyroxine désiodase purifiée (6).

2. La nature du corps de $R_f = 0$ obtenu après incubation prolongée de coupes de tissu dans un milieu renfermant T_4 marquée par ^3H a particulièrement retenu notre attention. Ce produit, non dialysable, migre au niveau d'un groupe de globulines par électrophorèse sur papier. Sa radioactivité n'a pu en être dissociée, même partiellement, par chromatographie en présence de divers solvants acides, neutres ou alcalins. L'hydrolyse pancréatique (enzymes pancréatiques totales) de ce corps permet d'en

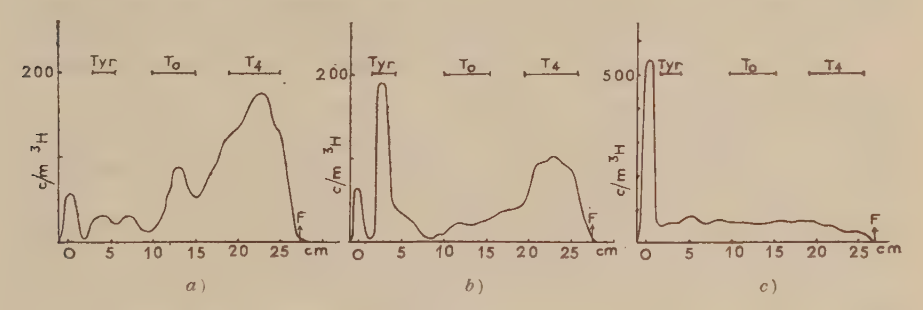


Fig. 1. — Radiochromatogramme du liquide surnageant de 150 mg de coupes de tissus de Rat incubées en présence de 7,5 µg de ^3H-T_4. Solvant : *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17). *a*. Coupes de foie incubées 2 h à 37°. *b*. Coupes de muscle incubées 2 h à 37°. *c*. Coupes de muscle incubées 2 h à 37°, puis 76 h à 0°.

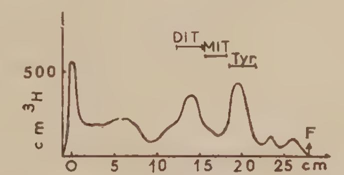


Fig. 2. — Radiochromatogramme de l'hydrolysat pancréatique de 96 h du surnageant de coupes de foie de Rat incubées en présence de ^3H-T_4. Solvant : méthanol-acétate d'ammonium 0,2 M (1 : 2,5).

libérer progresssivement, dans les conditions indiquées ci-dessous (*fig.* 2), des composés tritiés, parmi lesquels nous avons identifié, par chromatographie, MIT, DIT et Tyr. Des faits analogues ont été observés à partir de la désiodation de T_3.

Discussion des résultats. — MIT, DIT et Tyr tritiées pouvant être libérées par protéolyse, il y a lieu d'envisager qu'elles sont liées à une protéine. Des essais poursuivis en collaboration avec S. Grall et J. Grosdemange ont établi que les mêmes acides aminés ne se retrouvent pas dans un produit de $R_f = 0$ lorsque des coupes de foie sont incubées en présence de MIT ou de DIT marquées par ^{131}I, qu'elles désiodent activement, ou de Tyr marquée par ^3H. Le phénomène étudié traduit donc une spécificité propre à la déshalogénation des iodothyronines; aussi, la question de la participation de la thyroxine-désiodase à ce processus mérite-t-elle d'être posée.

Seules des hypothèses peuvent actuellement être faites à ce sujet. Les restes de DIT, MIT et Tyr tritiées sont fixés à une protéine par une liaison que seule la protéolyse a jusqu'ici permis de rompre; cette liaison est beaucoup plus stable que celle existant entre T_3 et T_4 et les protéines plasmatiques (TBP) ou cellulaires (TBP) qui les transportent ou les fixent. De plus, il est très improbable que les restes de DIT ou MIT tirent directement leur origine du radical 3.5-diiodo 4-phénoxyaminopropionique (cycle B) de T_3 ou T_4, car elles renferment ^{131}I même lorsque T_3 et T_4 ne sont marquées que sur le radical *p*-hydroxyphénoxylé (cycle A). La diversité des résultats obtenus lors de l'action des coupes de tissu sur des iodotyrosines et des iodothyronines, suggère que la désiodation des secondes doit être mise en cause. Ces divers faits peuvent être coordonnés dans une hypothèse de travail, selon laquelle un système protéique spécifique fixant T_3 et T_4 dans les cellules les désioderait sans en libérer la thyronine; celle-ci subirait une rupture du pont oxydique en détachant le cycle A et le reste de tyrosine (cycle B) combiné à la protéine participerait ensuite à une réaction de transiodation donnant naissance à MIT et DIT.

Conclusions. — La désiodation des iodothyronines tritiées (T_3 et T_4) en présence de coupes de tissu (foie, muscle, rein) conduit à la formation d'une protéine à laquelle sont fixés des restes de tyrosine, de 3-monoiodotyrosine et de 3.5-diiodotyrosine marquées par ^3H. Ces acides aminés liées à la protéine par une liaison stable ont pu en être libérés par protéolyse enzymatique et leur formation à partir des iodothyronines au sein de la protéine spécifique opérant la désiodation enzymatique de ces dernières mérite d'être envisagée comme hypothèse de travail.

(1) S. Lissitzky, M. T. Benevent, M. Roques et J. Roche, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 1329.
(2) J. Nunez, Cl. Jacquemin et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 544.
(3) S. Lissitzky, M. T. Benevent, J. Nunez, Cl. Jacquemin et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 267.
(4) J. R. Tata, *Biochem. J.*, 77, 1960, p. 214.
(5) J. Nunez et Cl. Jacquemin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 138.
(6) Ces résultats seront publiés avec S. Lissitzky, M. T. Benevent et M. Roques.

(*Biochimie générale et comparée, Collège de France.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure des alcools triterpéniques isolés de* Jacquinia armillaris *Jacq.* ([1]). Note (*) de M. **Marie-Robert de Maheas**, présentée par M. Roger Heim.

L'obtention de nouveaux dérivés acétylés et la purification plus poussée de la génine C, précédemment isolée du *Jacquinia armillaris* Jacq. ([1]), nous ont permis l'identification de cette génine à la primulagénine A, extraite par A. Margot et T. Reichstein de *Primula officinalis* et de *P. élatior* ([2]).

Au cours de notre précédent travail nous avions isolé du *J. armillaris* Jacq. un corps, la génine C, ayant les constantes suivantes : F 225-228°, $[\alpha]_D^{25°}$ + 42,6°, formule brute $C_{30}H_{50}O_3$, donnant par acétylation pyridinée un diacétate, F 206-208°, dont le spectre infrarouge montrait encore une absorption à 3 580 cm^{-1} correspondant à un hydroxyle resté libre. Nous en avions déduit la présence probable d'un hydroxyle tertiaire.

Par la suite, malgré plusieurs tentatives de déshydratation, nous n'avons pu obtenir la réduction de cet hydroxyle tertiaire et le dioldiéthylénique cherché. De plus, en acétylant des quantités plus importantes de substance, nous nous sommes aperçu que les rendements étaient anormalement bas quelles que soient les conditions appliquées.

Enfin, en réduisant, par la technique de Wolf-Kishner, modifiée par Huang-Milon, la génine D également isolée du *J. armillaris* Jacq. ([1]), nous avons obtenu un corps en $C_{30}H_{50}O_3$ n'abaissant pas le point de fusion de la génine C et donnant un dérivé diacétylé identique.

Ces faits nous ont engagé à reprendre la purification de quantités plus importantes des produits de l'acétylation de la génine C. Nous avons ainsi pu observer :

1° que si l'acétylation pyridinée est réalisée par un contact de 12 h à la température ordinaire, nous obtenons deux diacétates de points de fusion proches, 216-217° et 211-213°, et des traces d'un troisième diacétate de point de fusion plus élevé, ~ 250°;

2° lorsque le contact est prolongé 36 h à la température ordinaire, nous isolons encore le diacétate F 216-217°, mais beaucoup moins du diacétate F 211-213°, des quantités plus importantes du diacétate F 255-257° et un triacétate F 155-156° (déc. 110°);

3° enfin, une ébullition de 2 h à reflux nous fournit seulement le diacétate F 216-217° et le triacétate F 155-156°.

Les produits de ces trois acétylations ont été obtenus par chromatographie sur alumine (Merck) avec les systèmes d'éluants suivants :

Première acétylation. — Le résidu sec dissous dans le benzène est élué successivement dans le benzène, le mélange benzène-éther (9/1) et le mélange benzène-éther (1/1).

Deuxième acétylation. — Le résidu sec, dissous dans l'éther de pétrole (essence G), est élué successivement par l'éther de pétrole, les mélanges éther de pétrole-benzène (19/1), éther de pétrole-benzène (9/1), éther de pétrole-benzène-éther (8/1/1), éther de pétrole-éther-benzène (4/3/3).

Troisième acétylation. — Le résidu sec, dissous dans le benzène, est élué successivement par le benzène, les mélanges benzène-éther (19/1), benzène-éther (9/1), benzène-éther-alcool méthylique (8/1/1).

En résumé, nous avons isolé les dérivés acétylés suivants :

(I) un triacétate, F 155-156° (déc. 110°); $[\alpha]_D^{20°}$ — 12° (C, 1,337, $CHCl_3$);
(II) un diacétate, F 216-217°, $[\alpha]_D^{21°}$ + 53° (C, 1,089, $CHCl_3$);
(III) un diacétate, F 211-213°, $[\alpha]_D^{20°}$ + 25° (C, 1,141, $CHCl_3$);
(IV) un diacétate, F 255-257°, $[\alpha]_D^{22°}$ + 3,5° (C, 0,985, $CHCl_3$).

Le point de fusion des diacétates (II) et (III) mélangés est abaissé à 200°.

La saponification du triacétate (I) et des diacétates (III) et (IV) aboutit à une substance fondant à 245°; celle du diacétate (II) à une substance fondant à 242°.

Le mélange des deux produits de saponification abaisse le point de fusion à 232-236°.

L'acétylation plus vigoureuse des diacétates (III) et (IV) donne le triacétate (I) déjà isolé, alors que le diacétate (II) reste inchangé.

Nous sommes donc en présence de deux génines différentes bien que de formules brutes identiques.

A la lumière de ces données et des constantes physiques plus précises obtenues, nous pouvons constater que, seule parmi les triols triterpéniques déjà décrits, la primulagénine A, isolée par A. Margot et T. Reichstein des racines de *Primula officinalis* et de *P. elatior*, peut être comparée à la génine C. Non seulement ses constantes physiques sont très proches et ses dérivés acétylés les mêmes, mais la saponification d'un des diacétates (F 216-217°) aboutit aussi à la libération d'une deuxième génine, la primulagénine B [correspondant au produit de la saponification de notre diacétate (II)], de même formule brute, à deux atomes d'hydrogène près, de même point de fusion, abaissant celui de la primulagénine A et ne différant que par le pouvoir rotatoire.

Enfin, *J. armillaris* Jacq. appartenant à la famille des Myrsinacées, voisine de celle des Primulacées, des raisons d'ordre biogénétique sont en accord avec nos résultats.

Grâce à l'amabilité du Professeur T. Reichstein, qui nous a fait parvenir un échantillon de primulagénine A et d'un de ses diacétates (F 216-217°), nous avons pu vérifier l'identité de nos substances correspondant avec les siennes, de même que celle du triacétate, obtenu à partir du diacétate de référence, avec le nôtre. Les spectres infrarouges des produits de référence sont en parfait accord avec les nôtres.

La génine C est donc le 3 β, 16 α, 28-trihydroxyoléanène; le triacétate (I), le 3 β, 16 α, 28-triacétoxyoléanène; le diacétate (III), le 3 β (ou 16 α), 28-diacétoxy-16 α (ou 3 β)-hydroxyoléanène [2], [3]; le diacétate (IV), le 3 β, 16 α) diacétoxy-28-hydroxyoléanène [2], [3]; la génine D, le *x*-oxo-3 β, 16 α, 28-trihydroxyoléanène.

Gerine D

Génine C, R = R′ = R″ = H.
(I) R = R′ = R″ = AC.
(III) R = Ac (ou H); R′ = H (ou Ac); R″ = Ac.
(IV) R = R′ = Ac; R″ = H.

(*) Séance du 16 janvier 1961.
(1) M.-R. de Maheas, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1799.
(2) A. Margot et T. Reichstein, *Pharm. Acta Helv.*, 17, 1942, p. 113-140.
(3) O. Jeger, C. Nisoli et L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1183-1191.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum national d'Histoire Naturelle, Paris).

PHARMACOLOGIE. — *Comparaison entre les actions physiologiques de quelques dérivés de l'amino-1 benzoyl-2 benzyl-2 éthane et leurs iodométhylates.* Note de MM. **Albert Lespagnol, René Hazard,** Mme **Annick Renier-Cornec,** MM. **Charles Lespagnol** et **Jean-Claude Cazin**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons déjà résumé les actions principales exercées sur des organes à innervation autonome par quatre dérivés de cette série (1). Nous avons étudié un nouveau produit (V), le méthylpipérazino-1 benzoyl-2 benzyl-2 éthane

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-CH-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\; | \quad CH_2-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad N \langle \qquad\qquad\quad \rangle N-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\; CH_2-CH_2 \end{array}$$

et comparé dans chaque cas (I, II, III, IV et V) l'iodométhylate au chlorhydrate correspondant.

Le chlorhydrate du (V) ci-dessus ne se distingue pas par une activité spéciale des autres produits. Il se montre comme ceux-ci, et à des doses seulement un peu moindres, hypotenseur (pression carotidienne du Chien, du Lapin et du Chat). L'action hypotensive de l'acétylcholine est maintenue en sa présence ou diminuée. L'action hypertensive de l'adrénaline est diminuée (parfois supprimée temporairement).

L'action biphasique de la nicotine est fortement diminuée ou supprimée par des doses de 0,01 g/kg chez le Chien.

Les iodométhylates des cinq produits nous ont donné les résultats suivants :

D'une manière générale ils ont montré une activité physiologique plus grande que les chlorhydrates correspondants, au moins en ce qui concerne l'effet adrénalinotonique et antinicotinique.

Ils abaissent la pression artérielle du Chien et du Lapin pour des doses légèrement inférieures seulement à celles des chlorhydrates. Il faut signaler ici que chez le Chat on peut observer une légère hypertension.

Ils ne combattent pas en général les effets vasculaires normaux de l'acétylcholine. L'iodométhylate du (V) (méthylpipérazino) fait ici exception : il diminue légèrement (aux doses de 0,002 g/kg chez le Chien) l'hypotension acétylcholinique.

Les cinq iodométhylates augmentent chez le Chien les effets hypertenseurs de l'adrénaline à des doses inférieures à celles qu'exigent les chlorhydrates correspondants pour les modifier.

Le passage à l'ammonium quaternaire a, dans cette série — comme on l'a observé pour tant d'autres — un effet puissamment renforçateur de

l'activité antinicotinique de la molécule. En général les iodométhylates étudiés se montrent de deux fois [pour l'iodométhylate du (III), diméthylamino] à cinq fois plus actifs que les chlorhydrates correspondants.

Cette activité antinicotinique est bien démontrée aussi sur la membrane nictitante du Chat. Chez cet animal, l'injection intraveineuse de quelques-uns de ces ammoniums quaternaires supprime l'excitabilité de la fibre pré-ganglionnaire alors que l'excitabilité de la fibre post-ganglionnaire est faiblement diminuée ou maintenue.

Ces résultats confirment ceux de nos expériences précédentes en ce qui concerne les chlorhydrates : ceux-ci exercent sur les organes à innervation autonome des actions sensiblement de même intensité.

Les iodométhylates correspondants se distinguent des chlorhydrates par l'absence en général d'action antiacétylcholinique et par le renforcement puissant de leur effet antinicotinique ganglioplégique.

(1) Al. Lespagnol, R. Hazard, Mme A. Renier-Cornec, Ch. Lespagnol et J.-C. Cazin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1591. Nous prions le lecteur de rectifier l'erreur que nous avons commise dans la numérotation des produits et de lire pour I, II, III et IV respectivement R = diéthylamino, morpholino, diméthylamino et pipéridyl.

ÉCONOMIE RURALE. — *Conservation du sperme de taureau dans l'azote liquide.* Note de M. **Raymond Jondet**, présentée par M. Clément Bressou.

Le sperme de taureau conservé à basse température (— 196°) dans l'azote liquide garde un pouvoir fécondant approchant celui du sperme qui est conservé dans les conditions habituelles de la pratique de l'insémination artificielle (+ 4°).

La constatation faite par Jean Rostand de la survie des spermatozoïdes de grenouille dans un milieu glycériné soumis à des températures inférieures à 0° pendant plusieurs semaines a été le point de départ des méthodes de congélation dans les techniques d'insémination artificielle (Polge et coll.; Pickett et coll.). Poursuivant des recherches dans cette voie, nous avons fait des essais de conservation du sperme à de très basses températures en utilisant l'azote liquide, qui nous a permis d'atteindre — 196° dans les conditions de la pratique courante.

Dilution. Congélation. Conservation du sperme. — L'étude a porté sur huit éjaculats obtenus, chacun, à partir de huit taureaux de race normande.

Le dilueur utilisé a été le dilueur ordinaire à base de jaune d'œuf, de citrate de soude, de fructose et de glycérol; il était préparé en deux parties, la seconde partie contenant seule le glycérol.

Le sperme est prédilué (à un taux égal à la moitié du taux final) avec la première partie du dilueur. Après un séjour de 4 h dans l'armoire à + 4°, la deuxième partie du dilueur, maintenue à la même température, est alors ajoutée, en cinq fractions successives, à intervalles de 15 mn, précaution nécessaire pour obtenir une équilibration satisfaisante de la masse de semence à conserver.

Après dilution, la semence est répartie en paillettes d'acétate de cellulose et congelée dans un bain d'alcool éthylique progressivement refroidi (au moyen de la glace carbonique), au rythme de 1° par minute de + 4° à — 10°, et de 4° par minute de — 10° à — 79°. Les paillettes sont ensuite transférées directement dans le récipient à azote liquide (— 196°).

Tableau I.

Pourcentage des spermatozoïdes vivants.

Taureau n°	Après prédilution.	Après adjonction de glycérol.	Après dégel.
40	70	70	65
43	70	70	55
44	75	75	65
50	80	70	50
52	70	65	60
54	65	60	50
55	70	65	50
56	75	70	65

Au cours de ces diverses opérations, les vérifications de contrôle de l'état de survie des spermatozoïdes ont donné les résultats ci-dessus.

Insémination. — La durée de conservation du sperme ainsi traité a varié de une semaine à un mois et demi.

Les paillettes sont extraites de l'azote liquide pour être placées, au fur et à mesure des besoins, dans des bouteilles isolantes portatives garnies de glace carbonique sèche, c'est-à-dire sans alcool.

La semence n'a été utilisée que pour des inséminations premières, le dégel étant réalisé à la ferme, au moment de l'insémination, par immersion dans de l'eau à + 4°.

La méthode d'insémination utilisée est le procédé courant : gaine-paillette.

TABLEAU II.

Nombre d'inséminations effectuées et pourcentage de fécondation (semence traitée à — 196°).

Taureau n°	Nombre de vaches inséminées.	N. R.	Fécondation à 60-90 jours (%).
40	6	5	82
43	119	77	64
44	159	100	62
50	170	57	33
52	90	48	53
54	89	38	42
55	75	40	53
56	74	52	70
TOTAUX	782	417	53

N. R. : Non retour des chaleurs.

Résultats. — 782 vaches, au total, ont été inséminées et les résultats de fécondation obtenus figurent au tableau II. On remarquera que l'éjaculat n° 40 n'a servi que pour 6 vaches seulement, alors qu'en fait 46 doses

TABLEAU III.

Nombre d'inséminations effectuées et pourcentage de fécondation avec une semence conservée à + 4°.

Taureau n°	Nombre total de vaches inséminées.	N. R.	Fécondation à 60-90 jours (%).
40	6 157	3 599	58
43	9 336	6 153	65
44	8 947	5 908	66
50	208	92	44
52	4 955	2 936	59
54	1 080	490	45
55	170	109	64
56	1 305	801	61
TOTAUX	32 158	20 088	62

avaient pu être préparées; la décision d'éliminer 40 doses a été prise à la suite d'un accident technique.

Le tableau III indique les pourcentages de fécondation des huit taureaux, calculés sur une période de plusieurs mois, dans les conditions routinières de travail des Centres (semence conservée à + 4°).

Les taureaux nos 50 et 54 s'y distinguent par une fécondation médiocre, inférieure à 50 %, qu'on retrouve d'ailleurs au tableau II.

L'élimination délibérée de ces deux taureaux aurait permis d'obtenir, en ne retenant que les six autres, une moyenne de fécondation par semence congelée atteignant 61,5 % à la première intervention.

(1) B. W. Pickett, R. A. Jones et W. A. Cowan, *J. Dairy Sc.*, 43, 1960, p. 281.
(2) C. Polge, A. U. Smith et A. S. Parkes, *Nature*, 164, 1949, p. 666.
(3) C. Polge, *Nature*, 169, 1952, p. 626.
(4) J. Rostand, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1524.

(Laboratoires des Centres d'Insémination artificielle de Rennes, Ille-et-Vilaine et de Plounevezel, Finistère.)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Maurice de Broglie* présente la liste suivante :

En première ligne..........	M. **Pierre Lépine**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM. **Georges Bouligand**. **Georges-Albert Boutry**. **Alfred Fessard**. **Henri Moureu**. **Jean Verne**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1961.)

Note présentée le même jour, de MM. *André Lecerf* et *Antoine Hardy*, Préparation et structure d'un spinelle du titane trivalent :

Page 133, après *Faculté des Sciences de Rennes*, ajouter *Laboratoire de Chimie minérale A.*

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Ingrand*, Étude par autoradiographie de la fixation du chrome 51 chez la Souris *in vivo :*

Page 218, 23[e] ligne, *au lieu de* 30 mC/g, *lire* 30 mC/mg.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1960.

Collection des actualités biologiques. *Histochimie et Cytochimie animales. Principes et méthodes*, par L. LISON. Troisième édition. Vol. II. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 21 cm.

Cours de Céramique industrielle. *Céramique générale. Notions de physico-chimie*, par C. A. JOUENNE. Tomes I et II. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 2 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A. n° 1443 : *Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'effet électron-voltaïque dans les jonctions N. P.*, par NGUYEN-VAN-DONG. Rapport C. E. A. n° 1547 : *Étude neutronique d'une pile à neutrons thermiques au plutonium : « Proserpine ». Corrélations entre neutrons dans une réaction en chaîne*, par JEAN TACHON. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Vol. I : *Europe*, sous la direction de PIERRE PRUVOST. Fasc. 1 *a* : *Groenland*, par J. C. TROELSEN. Fasc. 2 *a* : *Norvège*, par T. STRAND, L. STÖRMER; 2 *b* : *Finlande*, par A. SIMONEN. Fasc. 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse*, sous la direction de W. F. WHITTARD, S. SIMPSON; II : *Pré-Cambrien*, sous la direction de J. G. C. ANDERSON; IV : *Ordovicien*, sous la direction de W. F. WHITTARD; VI : *Dévonien*, sous la direction de S. SIMPSON; VIII : *Carbonifère supérieur*, sous la direction de F. M. TROTTER. Fasc. 4 *a* : *France, Belgique, Pays-Bas, Luxembourg*; I : *Antécambrien paléozoïque inférieur*, sous la direction de G. WATERLOT; 1 *b* : *Islande*, par T. TRYGGVASON; 1 *c* : *Iles Faeröe*, par JÓANNES RASMUSSEN; 1 *d* : *Svalbard*, par H. MAJOR, W. B. HARLAND, T. STRAND; 3 *b* : *Irlande*, par W. D. GILL; 2 *d* : *Danemark*, par TH. SORGENFREI. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956-1957; 10 vol. 21 cm.

Id. *Europe*. Fasc. V: *Allemagne*. Fasc. 5 *d*, 2 : *Keuper*. Cartes, 1 pochette 21 cm.

Id. *Asie*. Vol. III, sous la direction de LOUIS DUBERTRET. Fasc. 2 *a* : *Corée*, sous la direction de IWAO TATEIWA; 3 *a* : *Japon*, sous la direction de KATSU KANEKO; 3 *b* : *Ryu-Kyu*, par S. HANZAWA; 6 *a* : *Indochine*, par E. SAURIN; 10 *a* : *Iraq*; 2 *b* : *Mandchourie*, sous la direction de UEMURA KIMIO; 6 *b* : *Malaisie*, par J. B. ALEXANDER 6 *c* : *Thaïlande*, par V. SETHAPUT; 6 *d* : *Birmanie*, par T. H. HOLLAND, N. S. KRISHNAN

et K. Jacob; 9 *c* : *Turquie*, par H. N. Pamir et Mme J. E. Chaput; 10 *c*, 2 : *Israël* sous la direction de Y. K. Bentor et Illustrations; 9 *d* : *Cyprus*, par F. T. Ingham. IV : *Taiwan* (*Formose*), par Biq Chingchang, L. S. Chang, P. Y. Chen, C. S. Ho, T. L. Hsu, W. P. Keng, T. H. Lee, C. W. Pan, L. P. Tan, S. F. Tsan et Y. T. Yang. V : *Philippines*, par Juan S. Teves. VII : *Malayan Archipelago Indonesia*, par P. Marks; *British Borneo*, sous la direction de F. W. Roe; *Malaya*, par J. B. Alexander. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 12 vol. et 1 pochette, 21 cm.

Id. Vol. IV : *Afrique*, sous la direction de Raymond Furon. Fasc. 1 *a* : *Maroc*, sous la direction de G. Choubert et Anne Faure-Muret; 4 *a* : *Libye*; 7 *a* : *Congo belge*, par L. Cahen et J. Lepersonne; 7 *b* : *Angola*, par F. Mouta; 10 *b* : *Union sud-africaine*, *Sud-Ouest africain*, *Bechuanaland*, *Swaziland*, *Basutoland*, sous la direction de F. C. Truter. Fasc. 2 : *Sahara*, *Afrique occidentale française et portugaise*, par H. Faure, Raymond Furon, Maurice Lelubre, Théodore Monod, J. M. Pires Soares, J. Sougy et F. Tessier. Fasc. 3 : *Afrique occidentale anglaise*, *Sierra Leone et Gambie*, par J. D. Pollett; *Gold Coast*, par D. A. Bates; *Nigeria et Cameroun*, par le Service géologique du Nigéria. Fasc. 5 : *British Somaliland*, par John A. Hunt; *Somalie française*, par M. Dreyfuss; *Somalia italiana*, par G. Dainelli et G. Tavani; *Éthiopie*, *Érythrée*, par G. Dainelli. Fasc. 6 : *Afrique équatoriale française*, *Cameroun français*, *Guinée espagnole et San Tomé*, par Raymond Furon et M. Nicklès. Fasc. 8 : *a. Kenya*, par W. Pulfrey; *b* : *Uganda*, par J. W. Pallister. Fasc. 9 : *Fédération Nyassaland*, par W. G. C. Cooper et F. Dixey; *Rhodésie du Nord*, par R. T. Brandt, H. B. Maufe, K. A. Phillips et W. H. Reene; *Rhodésie du Sud*, par G. Bond, H. B. Maufe et R. Tyndale-Biscoe. Fasc. 11 : *Madagascar* (*supplément*), par Henri Besairie et Maurice Collignon. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 12 vol. 21 cm.

Id. Vol. V : *Amérique latine*, sous la direction de Robert Hoffstetter. Fasc. 2 *a* : *Amérique centrale*, avec 8 *cartes*; 5 *a* : *Ecuador*, par Robert Hoffstetter; 2 *b* : *Antilles* (sauf Cuba et Antilles vénézuéliennes), par J. P. Beckmann, J. Butterlin, D. J. Cederstrom, R. A. Christman, J. L. Chubb, Robert Hoffstetter, H. G. Kugler, P. H. A. Martin-Kaye, J. C. Maxwell, R. C. Mitchell, R. Ramirez, H. R. Versey, J. D. Weaver, J. H. Westermann et V. A. Zans; 5 *b* : *Peru*, par R. Rivera; 2 *c* : *Cuba et îles adjacentes* (avec une carte), par Pedro J. Bermudez et Robert Hoffstetter. Fasc. 3 : *Venezuela*, sous la présidence de A. Schwarck Anglade. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 6 vol. et 1 pochette, 21 cm.

Id. Vol. VI : *Océanie*, sous la direction de Jacques Avias. Fasc. 5 : *Australie*, sous la direction de N. H. Fisher et L. C. Noakes; 5 *d* : *Tasmania*, par E. M. Smith. Travail supervisé par Maxwell R. Banks. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1956; 1 vol. 21 cm.

Annuaire pour l'an 1961, publié par le Bureau des longitudes, avec un *Supplément pour l'an* 1962. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 19 cm.

(*A suivre.*)